



**Rafael de Andrade
Sousa**

**Influência da sulfurização nas propriedades físicas
de filmes de CZTS**



**Rafael de Andrade
Sousa**

**Influência da sulfurização nas propriedades físicas
de filmes de CZTS**

Dissertação apresentada à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Mestrado Integrado em Engenharia Física, realizado sob orientação científica do Prof. Dr. Joaquim Fernando Monteiro de Carvalho Pratas Leitão, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro e do Prof. Dr. António Ferreira da Cunha, Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro.

À Daniela, Fábria, Marta e especialmente aos meus pais.

O júri

Presidente

Prof. Dr^a. Teresa Maria Fernandes Rodrigues Cabral Monteiro

Professora Associada com Agregação do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Arguente

Dr. Pedro Manuel Parracho Salomé

Investigador Pós-Doctoral, International Iberian Nanotechnology Laboratory

Orientador

Prof. Dr. Joaquim Fernando Monteiro de Carvalho Pratas Leitão

Professor Auxiliar do Departamento de Física da Universidade de Aveiro

Agradecimentos

Gostaria, inicialmente, de agradecer ao Prof. Dr. Joaquim Leitão pela motivação, orientação, dedicação, paciência, conhecimentos transmitidos e pelo acompanhamento prestado durante o presente trabalho.

Ao Prof. Dr. António Cunha pelo apoio, disponibilidade e pelos conhecimentos transmitidos.

Aproveito também para agradecer à Jennifer Teixeira, ao Bruno Falcão e à Marta Sousa pela ajuda e disponibilidade demonstrada durante todo o trabalho.

Por fim, agradeço à Dr^a. Rosário Soares, do Laboratório Central de Análises (LCA).

Este trabalho foi realizado no âmbito dos projetos RECI/FIS-NAN/0183/2012 (FCOMP-01-0124-FEDER-027494) e Pest-C/CTM/LA0025/2011



Palavras-chave

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, células solares, fotoluminescência, flutuações de potencial

Resumo

Neste trabalho estudam-se filmes finos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) no sentido de avaliar a influência das condições de sulfurização (temperatura, tempo e massa de enxofre) nas propriedades físicas destes filmes, de forma a otimizar a sua utilização como camada absorvente em células solares. As estruturas precursoras foram crescidas através da deposição de oito períodos constituídos por camadas de precursores binários (CuS e SnS_2) e de Zn . A análise morfológica, estrutural e ótica foi realizada com base nas técnicas de SEM, EDS, DRX, espectroscopia Raman, eletroluminescência e fotoluminescência. Observou-se que as amostras sulfurizadas a temperaturas mais elevadas e maiores massas de enxofre apresentam um maior tamanho de grão dos cristais de CZTS. A análise estrutural permitiu verificar que a fase dominante em todas as amostras estudadas é o CZTS. O estudo de fotoluminescência da amostra com maior tamanho de grão e eficiência mais elevada mostrou que a banda dominante corresponde à recombinação radiativa de elétrons localizados nas caudas da banda de condução e buracos localizados em defeitos aceitadores. Foi estimada uma energia de ionização do nível aceitador de 284 ± 8 meV e uma profundidade de 22 ± 1 meV para o nível de energia dos elétrons nas caudas da banda de condução. Os mecanismos de desexcitação não radiativa foram atribuídos a dois canais, um envolvendo um nível discreto e outro uma banda.

Keywords

$\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, solar cells, photoluminescence, fluctuating potentials

Abstract

In this work, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) thin films were studied in order to evaluate the influence of the sulfurization conditions (temperature, time and sulfur mass) on their physical properties in order to optimize the applications as absorbent layer in solar cells. The precursor structures were grown through deposition of eight periods consisting on layers of binaries precursors (CuS , SnS_2) and of Zn . The morphological, structural and optical analysis was based on SEM, EDS, XRD, Raman spectroscopy, electroluminescence and photoluminescence. It was found that the sulfurized samples at higher temperature and higher sulfur mass showed higher CZTS grain size. The structural analysis has shown that dominant phase in all samples was the CZTS phase. The photoluminescence study of the sample with higher grain size and higher cell conversion showed that the dominant band corresponds to radiative recombination of electrons localized in tails of the conduction band and holes localized in acceptor energy levels. It was estimated an ionization energy for the acceptor levels of 284 ± 8 meV and a depth of 22 ± 1 meV for the electrons energy levels in the tail of the conduction band. The non-radiative de-excitation mechanisms were assigned to two channels, one involving a discrete energy level and another involving a band.

Índice

Lista de acrónimos	iii
Lista de figuras	v
Lista de tabelas	vii
Capítulo 1 – Introdução	1
Capítulo 2 – Fundamentos teóricos e propriedades físicas	3
2.1. Propriedades físicas do $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	3
2.2. Efeito fotovoltaico	6
2.3. Estrutura e componentes da célula solar de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$	7
2.4. Caracterização elétrica de uma célula solar	9
2.5. Fundamentos teóricos das técnicas experimentais	11
2.5.1. Técnicas de crescimento.....	11
2.5.2. Técnicas de caracterização estrutural	13
2.5.3. Técnicas de caracterização ótica	17
2.6. Estado da arte	22
Capítulo 3 – Procedimento Experimental	27
3.1. Preparação das amostras	27
3.2. Procedimentos experimentais	29
Capítulo 4 – Resultados experimentais	31
4.1. Caracterização elétrica	31
4.2. Análise morfológica e composição química	31
4.3. Análise estrutural	33
4.3.1. Caracterização estrutural por difração de raio-X	33
4.3.2. Caracterização estrutural por espectroscopia Raman	34
4.4. Caracterização ótica	37
4.4.1. Caracterização ótica por eletroluminescência	37
4.4.2. Caracterização ótica por fotoluminescência	37
Capítulo 5 – Conclusões e trabalho futuro	45
Bibliografia	47

Lista de acrónimos

CIGS – $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ tetragonal
ITO – $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$
TCO – *Transparent conductive oxide*
CZTS – $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ tetragonal
DAPs – *Donor-acceptor pairs*
PL – *Photoluminescence*
CIS – CuInSe_2 tetragonal
HSE – Método *HeydScuseria-Ernzerhof Hybrid Functional*
PBE – Método *Perdew-Burke-Ernzerhof*
CTS – Cu_2SnS_3 tetragonal
BC – Banda de condução
BV – Banda de valência
SEM – *Scanning electron microscopy*
SLG – *Soda-lime glass*
 E_V^0 – Energia do máximo da banda de valência do semiconductor não dopado
 E_C^0 – Energia do mínimo da banda de condução do semiconductor não dopado
LEDs - *Light emission diode*
i-ZnO – Óxido de zinco intrínseco
CBD – *Chemical bath deposition*
 I_L – Corrente fotogerada
 R_S – Resistência em série
 R_P – Resistência em paralelo
 V_{OC} – Tensão de circuito aberto
 I_{SC} – Corrente de curto-circuito
FF – Fator de forma
 P_m – Potência máxima
PVD – *Physical vapour deposition*
DC – Corrente contínua
AC – Corrente alternada
RF – Rádio frequência
RTP – *Rapid thermal process*
DRX – Difração de raio-X
JCPDS – *Joint Committee for Powder Diffraction Standards*
EDS – *Energy-dispersive X-ray spectroscopy*
 E_d – Nível de energia dador
 E_a – Nível de energia aceitador
 a_B – Raio de Bohr
 N_a – Concentração de aceptadores
 N_d – Concentração de dadores
 γ – Valor quadrático médio da profundidade de poços de potencial
BB – Transição Banda-Banda
BT – Transição Banda-*Tail*
BI – Transição Banda-Impureza
TI – Transição *Tail*-Impureza
TT – Transição *Tail-Tail*
 E_C – Energia do mínimo da banda de condução do semiconductor dopado
 E_V – Energia do máximo da banda de valência do semiconductor dopado
 γ_e – Valor quadrático médio dos poços de potencial na banda de condução
 γ_h – Valor quadrático médio dos poços de potencial na banda de valência
 E_g – Energia de hiato do semiconductor dopado
 E_g^0 – Energia de hiato do semiconductor não dopado

EL – *Electroluminescence*

KCN – *Potassium cyanide*

AM – *Air mass*

E_I – Energia de ionização do nível aceitador

Lista de figuras

1.1	Evolução da potência fotovoltaica instalada a nível mundial desde o ano 2000 até 2012 (MW). ROW designa o resto do mundo, MEA o Médio Oriente e África e APAC a região Ásia-Pacífico. Adaptado de [3].....	1
2.1	Figura 2.1: Estruturas cristalinas do CZTS: a) fase kesterite; b) fase estanhite; c) fase PMCA. Em (a) encontram-se representados os parâmetros de rede a e c . Adaptado de [14]	3
2.2	Diagrama ternário de fases do CZTS. As setas a azul representam linhas de razão constante de Cu, Zn e Sn, e que conduzem à estequiometria da liga CZTS [18].....	4
2.3	Representação dos níveis de energia de defeitos intrínsecos localizados no hiato do CZTS. Adaptado de [22]	6
2.4	a) Esquema de uma típica célula solar de CIGS. b) Imagem de SEM da secção transversal de uma célula solar de CZTS. Adaptado de [17]	7
2.5	Esquema do alinhamento das bandas da interface CdS/CZTS: a) tipo I; b) tipo II. E_c e E_v , correspondem ao mínimo da banda de condução e ao máximo da banda de valência, respetivamente. Adaptado de [40] e [39]	8
2.6	Circuito equivalente para o modelo de díodo simples de uma célula solar. Adaptado de [17].....	10
2.7	Curva característica I-V de uma célula solar	10
2.8	Breve descrição da pulverização catódica. Adaptado de [62]	11
2.9.	Esquema da configuração de um sistema de pulverização catódica RF de pratos paralelos. Adaptado de [66]	12
2.10	Esquema de um forno de aquecimento rápido utilizado na sulfurização da camada absorvente das amostras em estudo [71].....	13
2.11	Ilustração da difração de raios-X. Adaptado de [74]	14
2.12	Representação esquemática da interação do feixe principal com a superfície da amostra, em SEM. Os diferentes tipos de radiação que podem ser originados nesta interação são identificados. O parâmetro R_e corresponde à profundidade de interação do feixe principal com o filme. Adaptado de [78].....	15
2.13	Representação esquemática da emissão de raios-X inerente à análise química por EDS. Adaptado de [77]	15
2.14	Principais processos de recombinação radiativa e não radiativa em semicondutores fracamente dopados. E_c^0 e E_v^0 representam a energia do mínimo da banda de condução e do máximo da banda de valência, respetivamente, de um semicondutor não dopado. E_d e E_a representam hipotéticos níveis de energia criados por dadores ou aceitadores presentes no material, respetivamente. Adaptado de [81]	17
2.15	a) Diagrama de bandas de energia e transições radiativas em semicondutores fortemente dopado. I) densidade de estados; II) diagrama de bandas de energia. b) Diagrama de bandas de energia na região de um aglomerado dador. E_c e E_v são os níveis de percolação dos eletrões e buracos, respetivamente; E_c^0 e E_v^0 correspondem aos limites das BC e BV de um semicondutor não dopado, respetivamente, e E_i corresponde à energia de ionização de um nível aceitador. Adaptado de [86]	20
2.16	Micrografia de secção transversal de um filme fino de CZTS crescidos por: a) evaporação por feixes de eletrões; b) pulverização catódica DC; c) método de sol-gel. Adaptado de [28], [93] e [29]	23
2.17	Simulações de difratogramas de DRX em a) para o CZTS com a estrutura i) kesterite, ii) estanhite e iii) PMCA e em b) para o i) CZTS, ii) CTS e iii) ZnS. As estrelas (cor vermelha) representam os máximos de difração que possibilitam diferenciar as estruturas kesterite e estanhite. Adaptado de [16] e [100]	24
2.18	Espectro de Raman característico de uma amostra de CZTS a 300 K. Adaptado de [9].....	25
2.19	Espetros de fotoluminescência medidos a 5 K, de um filme fino de CZTS, pobre em Cu e rico em Zn, para diferentes potências de excitação. A excitação foi realizada pela linha 488 nm do laser de Ar^+ . Adaptado de [9]	25
3.1	Esquema das diversas etapas e técnicas utilizadas na fabricação das células solares ..	27
3.2	Esquema da fabricação da célula solar baseada em CZTS	27

3.3	Diagrama das várias combinações dos parâmetros de sulfurização para as diferentes amostras estudadas	28
3.4	Dispositivo experimental para a medição de eletroluminescência	30
3.5	Esquema da montagem experimental envolvendo o espectrómetro de transformada de Fourier, usada nas medidas de fotoluminescência	30
4.1	Micrografias de SEM em seção transversal das amostras: a) T530t2m10; b) T530t1m20; c) T530t2m20; d) T550t1m10; e) T550t1m20; f) T550t2m20.....	32
4.2	Difratogramas de DRX das amostras T550t1m20 e T550t2m20. O difratograma superior apresenta para cada máximo de difração diferentes fases que poderão contribuir para esse máximo, enquanto o difratograma inferior indica as famílias de planos nas diferentes fases que podem estar envolvidos em cada máximo de difração	34
4.3	Espetros de Raman para as amostras sulfurizadas à temperatura de 530 °C.....	35
4.4	Espetros de Raman para as amostras sulfurizadas à temperatura de 550 °C.....	35
4.5	Espetros de Raman em secção transversal das amostras T530t2m10, T550t1m20 e T550t2m20.....	36
4.6	PL de todas as amostras medida a 7 K e para uma potência de excitação de 120 mW. a) Espetros normalizados e medidos para o comprimento de onda de excitação de 514,5 nm. A seta a tracejado indica o valor crescente de eficiência das células. b) Espetros de PL da amostra T550t1m20 para os comprimentos de onda de excitação de 457,9 nm (vermelho) e 514,5 nm (preto).....	37
4.7	a) e b) Dependência na potência de excitação da PL medida a 7 K e com excitação no comprimento de onda de 514,5 nm para a amostra T550t1m20. c) e d) Ajustes com componentes Gaussianas dos espetros medidos para as potências de 5,21 e 101,0 mW, respetivamente.....	38
4.8	Dependência na potência de excitação: a) da intensidade da luminescência da banda a -1,22 eV para a amostra a T550t1m20; b) da posição do máximo de energia para a amostra T550t1m20. Os ajustes a vermelho em a) foram efetuados com a equação 2.18.....	39
4.9	a) Dependência na temperatura dos espetros de PL da amostra T550t1m20 com uma potência de excitação de 100 mW e comprimento de onda de 514,5 nm. b) e c) Ajustes dos espetros medidos para as temperaturas de 10 K e e 88 K, respetivamente.....	40
4.10	Dependência na temperatura da banda a -1,22 eV observada para a amostra T550t1m20: a) Posição do máximo de intensidade. O ajuste a vermelho foi efetuado com a equação 2.19; b) Posição do máximo de intensidade. O ajuste a azul foi efetuado com a equação 2.32.....	41
4.11	Representação do modelo considerado para as flutuações de potencial da amostra T550t1m20. Adaptado de [86].....	42
4.12	Ajuste do espetro de PL a baixas temperaturas (7 K) para a região de menores energias com as equações 2.22 (BI), 2.24 (BB), 2.26 (BT) e 2.28 (BT).....	42

Lista de tabelas

2.1	Parâmetros de rede e respetiva distorção tetragonal identificados na literatura [15, 16].	3
2.2	Energia de hiato do CZTS a partir de diferentes cálculos teóricos e resultados experimentais	23
2.3	Frequências dos vários modos de vibração correspondentes às possíveis fases secundárias presentes nas amostras de CZTS	24
3.1	Razão entre concentrações atômicas das camadas precursoras associadas em cada amostra, a partir da análise de EDS. A estequiometria da liga quaternária é igualmente indicada para efeitos de comparação.....	28
4.1	Parâmetros V_{OC} , J_{SC} , FF e η das amostras em estudo.....	31
4.2	Razões entre concentrações atômicas para as amostras, a partir da análise de resultados de EDS de superfície. Os valores correspondentes à estequiometria, os da composição alvo e os das estruturas precursoras são igualmente apresentados	33
4.3	Parâmetros de rede e respetiva distorção tetragonal calculados a partir das posições das reflexões nas famílias de planos atômicos (200) e (112).....	34
4.4	Parâmetros de ajuste da equação 2.18 à dependência na temperatura da intensidade da luminescência da amostra T550t1m20.....	41
4.5	Tabela 4.5: Valores da energia de hiato e do valor quadrático médio da profundidade do poço de potencial, obtidos pelos ajustes das transições radiativas BI, BT e BB na região de menores energias do espectro obtido a 7 K.....	42

Capítulo 1 – Introdução

O crescimento da economia global e o aumento da população faz com que o consumo de energia aumente progressivamente, sendo um indicador do desenvolvimento socioeconómico e do desenvolvimento do país [1]. As baixas reservas de combustíveis fósseis existentes e o aumento da poluição são fatores que motivam a procura de soluções para satisfazer as crescentes necessidades energéticas. Um dos caminhos passa pelo fomento da utilização de fontes de energias renováveis [2]. Devido ao aumento dos problemas ambientais, nos últimos anos, a energia solar têm atraído a atenção face à potencial contribuição para a resolução do problema energético à escala mundial [1]. Na realidade, tem-se vindo a verificar uma crescente aposta no desenvolvimento de tecnologias que permitam a diminuição dos custos de produção e do incremento da eficiência dos dispositivos finais.

A energia solar apresenta uma vantagem ambiental relativamente à energia proveniente de fontes de energia não renovável, sendo uma peça fundamental de qualquer programa de desenvolvimento sustentável [1]. Os sistemas fotovoltaicos usam células solares para converter a luz solar em eletricidade. Adicionalmente, são constituídos por muitos outros componentes, desde ligações mecânicas e elétricas, até equipamentos para regular e/ou modificar a corrente de saída [2]. Globalmente, a capacidade fotovoltaica instalada anualmente aumentou de 30,39 GW em 2011 para 31,09 GW em 2012, perfazendo uma capacidade fotovoltaica global acumulada de 102,16 GW. Particularmente, em Portugal a potência fotovoltaica em 2012 foi de 244 MW, perfazendo um aumento de 49 MW em relação ao ano de 2011 [3]. Nestes últimos anos a potência instalada em sistemas fotovoltaicos tem vindo a aumentar e, a Agência Internacional de Energia, estima que a energia solar poderá fornecer cerca de um terço da produção mundial de eletricidade em 2060 [4].

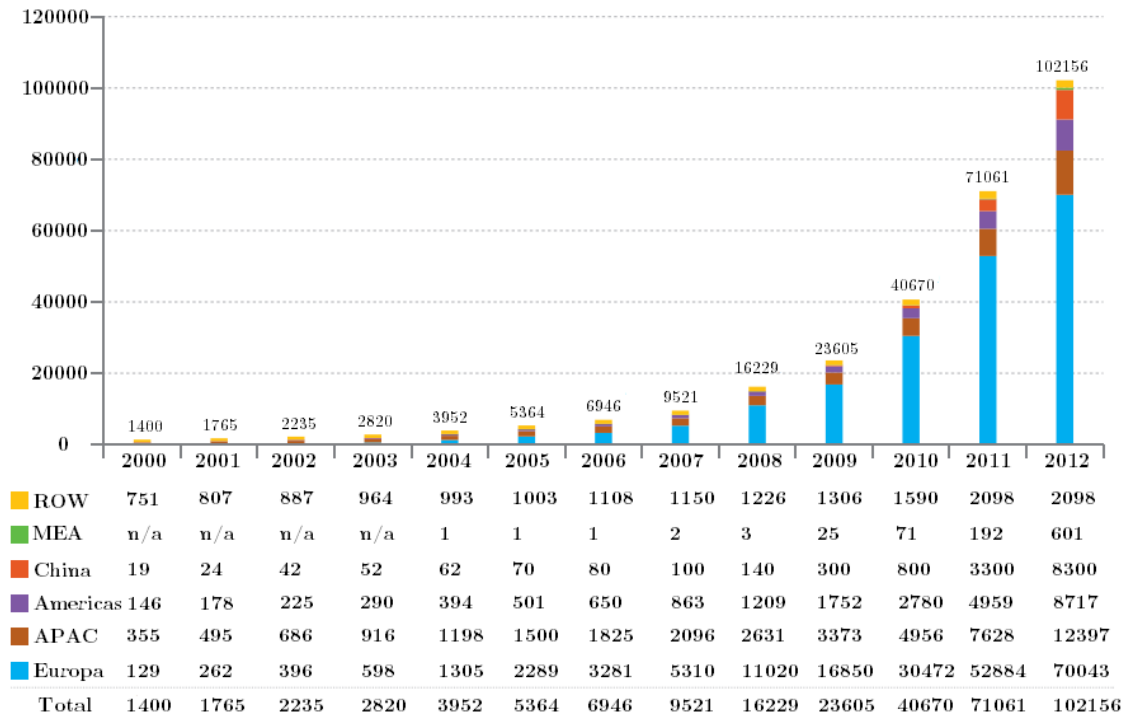


Figura 1.1: Evolução da potência fotovoltaica instalada a nível mundial desde o ano 2000 até 2012 (MW). ROW designa o resto do mundo, MEA o Médio Oriente e África e APAC a região Ásia-Pacífico. Adaptado de [3].

A primeira célula solar foi fabricada por W. G. Adams e R. E. Day em 1877, através de dois eletrodos de selénio que quando expostos à radiação solar produzia energia elétrica. Naturalmente a eficiência era muito baixa e o desenvolvimento das células solares só foi possível com o forte incremento do estudo dos materiais semicondutores [5]. As células solares baseadas na tecnologia de silício (cristalino ou policristalino), dominam atualmente o mercado (cerca de 80%) [6]. Estas células utilizam tecnologia designada de primeira geração, onde se obteve uma eficiência energética

recorde de 25,0% [7]. Contudo nestas células a camada absorvente é de hiato indireto, necessitando de uma camada espessa para absorver uma fração considerável dos fótons incidentes [5, 6]. Devido, principalmente, ao aumento do preço da produção das bolachas de silício, novas tecnologias têm sido procuradas [8, 9]. Estas envolvem filmes finos baseados em diferentes materiais, e são designadas de segunda geração. Exemplos de camadas absorventes neste tipo de células é a utilização de materiais de hiato direto, tais como telureto de cádmio (CdTe) ou a liga $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS), podendo com uma camada de menor espessura, relativamente à mesma camada em células de primeira geração, obter-se uma eficiência comparável [6]. Para o CdTe e CIGS, os recordes de eficiência são de 18,3% e 19,6%, respetivamente [7]. A tecnologia de filmes finos apresenta eficiências próximas das observadas pelas células solares baseadas em silício e com um menor custo [8]. Contudo, devido à baixa abundância na crosta terrestre de alguns elementos, tais como índio (In), gálio (Ga) e telúrio (Te), a tecnologia de CIGS e CdTe para comercialização em grande escala é limitada [9, 10]. A abundância do In na crosta da terrestre é de aproximadamente 0,05 ppm e a atual capacidade de produção é da ordem de 600 toneladas por ano, sendo que a maior utilização, cerca de 84% [11], ocorre em células solares através da camada de $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO), como óxido de condução transparente (*TCO*, em inglês *transparent conductive oxide*) [10]. Portanto, devido às razões acima mencionadas, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) na fase kesterite tem sido proposto como um candidato para substituir CIGS como camada absorvente. Este material apresenta a vantagem dos elementos constituintes serem mais abundantes na crosta terrestre, 25, 71 e 5,5 ppm para o cobre (Cu), zinco (Zn) e estanho (Sn), respetivamente [6] e também a vantagem de não se usar selénio (Se) que é um elemento tóxico [10]. Adicionalmente, este semicondutor apresenta um hiato direto e um coeficiente de absorção elevado na região do visível. Neste contexto, o CZTS surge como um material de elevado potencial.

A fotoluminescência (*PL*, em inglês *photoluminescence*) é um dos métodos óticos mais importantes para a caracterização da estrutura de níveis eletrónicos de materiais semicondutores com potencial aplicação em dispositivos fotovoltaicos. A PL permite obter informações relativas aos mecanismos de recombinação radiativos e não radiativos [9]. Os processos óticos em materiais com estrutura kesterite e calcopirites têm sido discutidos principalmente no âmbito da dependência da composição e da dopagem. No CZTS, a luminescência é interpretada com base na recombinação de pares dadores-aceitadores (*DAPs*, em inglês *donor-acceptor pairs*) [12] ou por transições radiativas envolvendo caudas de densidade de estados na banda de valência e/ou condução criadas por flutuações na concentração de defeitos [9].

Este trabalho tem como objetivo fazer uma análise morfológica, estrutural e ótica de um conjunto de células solares baseadas em filmes finos de CZTS, variando as condições de sulfurização da camada absorvente (tempo, temperatura e massa de enxofre).

Capítulo 2 – Fundamentos teóricos e propriedades físicas

2.1. Propriedades físicas do $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

A estrutura do CZTS pode ser obtida a partir da estrutura do CuInSe_2 (CIS) através da substituição de cada dois átomos de In por um átomo de zinco (Zn) e um de estanho (Sn), obtendo-se um composto com quatro elementos químicos. A liga quaternária CZTS pertence à família de compostos $\text{I}_2\text{-II-IV-VI}_4$ e é um semiconductor tipo p com uma energia de hiato de cerca de 1,5 eV e um elevado coeficiente de absorção ($>10^4 \text{ cm}^{-1}$) na região do visível [6]. O CZTS ocorre em uma de três estruturas cristalinas diferentes, conhecidas por fase kesterite (grupo espacial $\bar{14}$), estanhite (grupo espacial $\bar{14}2m$) e mistura primitiva CuAu, designada por PMCA (grupo espacial $\bar{P}4_2m7$) [13, 14]. Estas estruturas derivam de estruturas fundamentais do tipo I-III-VI₂, estrutura cristalina calcopirite (grupo espacial $I4_2d$) e tipo-CuAu, e ambas obedecem à regra do octeto. A estrutura kesterite deriva da estrutura cristalina calcopirite, enquanto a fase estanhite e PMCA derivam de estruturas cristalinas tipo-CuAu. As três fases cristalinas do CZTS encontram-se representadas na figura 2.1 [14].

Vários estudos sugerem que o CZTS cristaliza preferencialmente na fase kesterite pois é a fase termodinamicamente mais estável, uma vez que apresenta uma menor energia total comparativamente às fases estanhite e PMCA [14, 15]. Esta diferença de energia está consistente com a estrutura I-III-VI₂, uma vez que a fase calcopirite também apresenta uma menor energia total relativamente à fase tipo-CuAu. Contudo, esta diferença é pequena, na ordem dos 3,0 meV/átomo, indicando que o CZTS também poderá cristalizar na fase estanhite e PMCA. De acordo com Chen *et al.* [14] a estrutura da estanhite pode ser vista como uma estrutura kesterite, estando a diferença relacionada com a desordem das camadas de Cu e Zn. As fases kesterite e estanhite são estruturas tetragonais de corpo centrado com $c \sim 2a$, enquanto a estrutura PMCA é simplesmente tetragonal $c \sim a$. A tabela 2.1 apresenta os valores dos parâmetros de rede e da distorção tetragonal obtidos experimentalmente e teoricamente pelos métodos *HeydScuseria-Ernzerhof Hybrid Functional* (HSE) e *Perdew-Burke-Ernzerhof* (PBE).

Tabela 2.1: Parâmetros de rede e respetiva distorção tetragonal identificados na literatura [16, 17].

	a (Å)	b (Å)	c/2a
Experimental	5,424	10,861	1,001
Kesterite ^{a)}	5,466	10,929	1,000
Estanhite ^{a)}	5,460	10,976	1,005
Kesterite ^{b)}	5,448	10,889	0,999
Estanhite ^{b)}	5,438	10,941	1,006

^{a)} Método PBE

^{b)} Método HSE

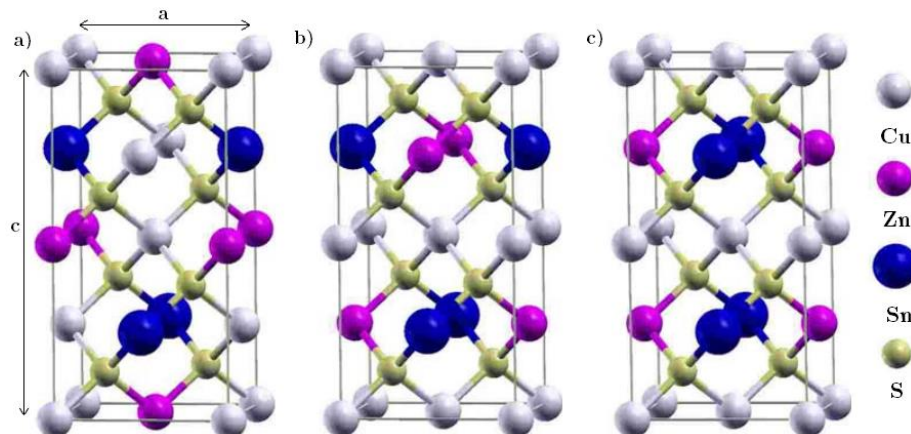


Figura 2.1: Estruturas cristalinas do CZTS: a) fase kesterite; b) fase estanhite; c) fase PMCA. Em (a) encontram-se representados os parâmetros de rede a e c . Adaptado de [14].

O crescimento do CZTS é difícil tanto pela possibilidade de o material surgir em três fases cristalinas diferentes como pela possibilidade de ocorrer a formação de fases secundárias. Analisando o diagrama ternário de fases do CZTS (figura 2.2), observamos que a formação de CZTS, estequiometria (2:1:1:4) é muito difícil. Tal como se observa, uma pequena variação das concentrações relativas dos constituintes é suficiente para se formarem fases secundárias, como por exemplo ZnS, Cu₂S e Cu₂SnS₃ (CTS). O controle destas fases é de extrema importância, uma vez que têm uma grande influência nas características da célula solar [15].

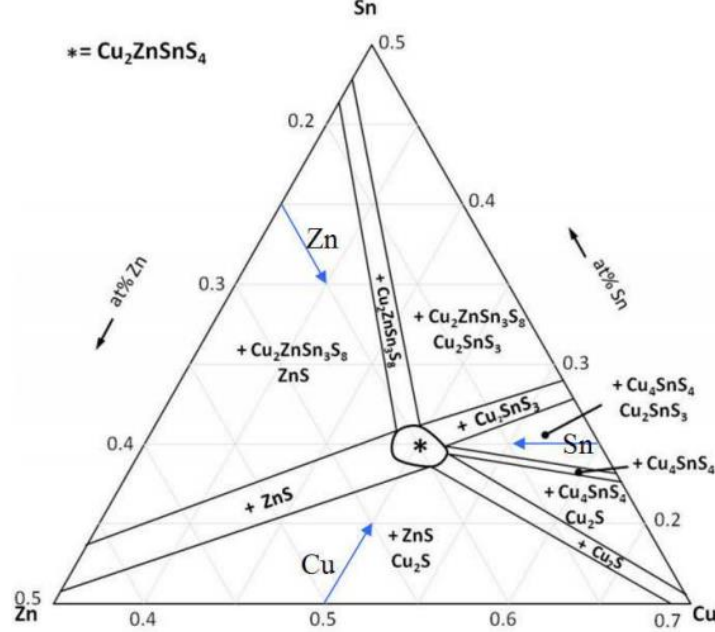


Figura 2.2: Diagrama ternário de fases do CZTS. As setas a azul representam linhas de razão constante de Cu, Zn e Sn, e que conduzem à estequiometria da liga CZTS [18].

As diferentes fases secundárias que podem aparecer nos filmes finos de CZTS dependem fortemente das condições de crescimento dos filmes finos. Em condições pobres em Zn e ricas em Cu é favorecido o aparecimento de sulfuretos de Cu podendo, posteriormente, ocorrer a formação da fase CTS com o aumento de Sn. Por outro lado, em condições ricas em Zn e pobres em Cu existe uma predominância na formação da fase de ZnS. Note-se que a formação das fases de ZnS e CTS estão frequentemente presentes em amostra de CZTS crescidas nas diferentes condições.

Modos vibracionais de CZTS

A célula unitária do CZTS é constituída por oito átomos pelo que existe um total de vinte e quatro modos normais de vibração no centro de zona de Brillouin, ponto Γ , três são modos acústicos e iguais a zero, enquanto os restantes são modos óticos. Recorrendo à teoria de grupos e à simetria do cristal é possível escrever no centro da zona de Brillouin ($k=0$) a representação irreduzível das estruturas cristalinas de CZTS, kesterite, estanhite e PMCA, usando a notação de Mulliken [19, 20].

$$\text{Kesterite: } \Gamma = 3A + 6B + 6E^1 + 6E^2, \quad (2.1)$$

onde 15 dos modos A, B, E¹ e E² são ativos em Raman e 12 dos modos B, E¹ e E² são ativos em infravermelho (IR).

$$\text{Estanhite: } \Gamma = 2A_1 + A_2 + 2B_1 + 4B_2 + 6E \quad (2.2)$$

Nesta estrutura 14 dos modos A₁, B₁, B₂ e E são ativos em Raman e 10 dos B₂ e E são ativos em IR.

$$\text{PMCA: } \Gamma = 2A_1 + 2A_2 + B_1 + 4B_2 + 6E \quad (2.3)$$

Sendo que 13 dos modos A_1 , B_1 , B_2 e E são ativos em Raman e 10 dos modos B_2 e E são ativos em IR. É de notar que modos A e B são modos não degenerados e o modo E é duplamente degenerado [19, 20]. Os vários modos ativos em Raman previstos teoricamente para o CZTS não são todos observados em espectroscopia Raman. Normalmente observam-se em Raman os fonões com frequências $\sim 252\text{-}257\text{ cm}^{-1}$, $287\text{-}289\text{ cm}^{-1}$, $338\text{-}339\text{ cm}^{-1}$, $351\text{-}354\text{ cm}^{-1}$ e $368\text{-}374\text{ cm}^{-1}$.

Defeitos em CZTS

Uma vez que o CZTS é um composto quaternário, existem vários defeitos possíveis de ocorrer na estrutura do CZTS, como por exemplo, lacunas, átomos em posições trocadas e átomos em posições intersticiais. Na literatura, existem vários estudos teóricos que analisam diferentes tipos de defeitos [21, 22]. A figura 2.3 mostra a localização no hiato do CZTS de níveis de energia dos defeitos intrínsecos, obtidos por cálculos teóricos [22]. O que apresenta menor energia de formação, sendo por isso mais estável, corresponde à ocupação da posição do átomo de Zn por um átomo de Cu (Cu_{Zn}). Devido à sua menor energia de formação, Chen *et al.* [22] sugeriram que este defeito está ligado à condutividade intrínseca tipo-p apresentado pelo CZTS. A elevada concentração deste defeito no CZTS diminui a mobilidade dos portadores de carga porque estes defeitos profundos funcionam como uma “armadilha”. De forma a controlar este problema e a otimizar a eficiência das células resultantes, crescem-se normalmente filmes de CZTS em condições ricas em Zn e pobres em Cu, que favorece a formação de lacunas de Cu (V_{Cu}) e diminui a concentração do defeito Cu_{Zn} [23]. No que respeita a dadores, alguns dos defeitos com menores energias de formação correspondem à substituição de um átomo de Cu por um átomo de Sn (Sn_{Cu}) ou de Zn (Zn_{Cu}). Este último defeito é formado mais facilmente em condições ricas em Zn e pobres em Cu [22]. Uma vez que a formação de defeitos aceitadores é favorecida em CZTS, este material apresenta uma condutividade tipo-p. Este comportamento pode ser um fator negativo para o incremento da eficiência das células solares, uma vez que é necessário o recurso a um outro material, entre o CZTS e a janela ótica, para criar uma junção pn que promova a separação eficiente dos pares elétron-buraco [22].

A localização dos níveis aceitadores V_{Cu} e Cu_{Zn} ainda não é consensual, uma vez que dois grupos de investigação obtiveram diferentes energias de formação para estes defeitos. Por exemplo, o nível de energia do defeito aceitador Cu_{Zn} apresenta uma energia de 120 meV pelo método primeiros princípios [22] e 217 meV pelo método funcionais híbridos [21]. O nível aceitador V_{Cu} está localizado a 20 meV [22] ou a 66 meV [21] do topo da banda de valência (BV). O nível de Fermi também influencia a energia de formação de um defeito ionizado, isto é, a energia de formação de dadores ionizados diminui com o desvio do nível de Fermi da banda de condução para a banda de valência, enquanto a energia de formação de aceitadores ionizados diminui com o deslocamento do nível de Fermi da banda de valência para a banda de condução [22].

Complexos (de defeitos) eletricamente neutros são importantes, uma vez que apresentam uma baixa energia de formação e passivam eletronicamente os níveis profundos no hiato de energia. Por exemplo, o composto $[\text{V}_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]^0$ apresenta uma energia de formação de 0,65 eV em condições pobres em Cu e ricas em Zn e a sua energia de formação diminui rapidamente quando as amostras se tornam mais pobres em Cu e mais ricas em Zn. O composto $[\text{V}_{\text{Cu}} + \text{Zn}_{\text{Cu}}^+]^0$ é benéfico na otimização do desempenho das células solares, embora se deva evitar a formação da fase secundária de ZnS uma vez que esta fase é preferencialmente formada em condições pobres em Cu e ricas em Zn [23].

A possibilidade de aparecimento de um grande número de defeitos afeta a eficiência da célula solar. Para um incremento da eficiência de conversão das células solares de CZTS é necessário compreender a natureza destes defeitos e a sua relação com as condições de crescimento de filmes finos [21]. Sem a compreensão da natureza dos defeitos será muito difícil aproximar as células baseadas em CZTS da eficiência máxima (32,2%), calculada pela teoria de Shockley-Queisser para células com uma só junção [13]. Atualmente as células com eficiências de conversão superiores a 3% apresentam uma composição rica em Zn e pobre em Cu. Nestas amostras a concentração atômica $[\text{Cu}]/([\text{Sn}]+[\text{Zn}])$ apresenta valores entre 0,8 e 0,9 e a concentração $[\text{Zn}]/[\text{Sn}]$ entre 1,1 e 1,2. Estas condições permitem evitar a formação de fases secundárias com baixas energias de hiato, tais como Cu_2SnS_3 [24]. Chen *et al.* [21] sugeriram que nestas condições existe um incremento da eficiência das células solares de CZTS porque quando o material é pobre em Cu ocorre um aumento das suas

lacunas, o que dá origem a aceitadores pouco profundos. Por outro lado, quando o material é rico em Zn ocorre a substituição de Cu por Zn o que dá origem a dadores relativamente profundos.

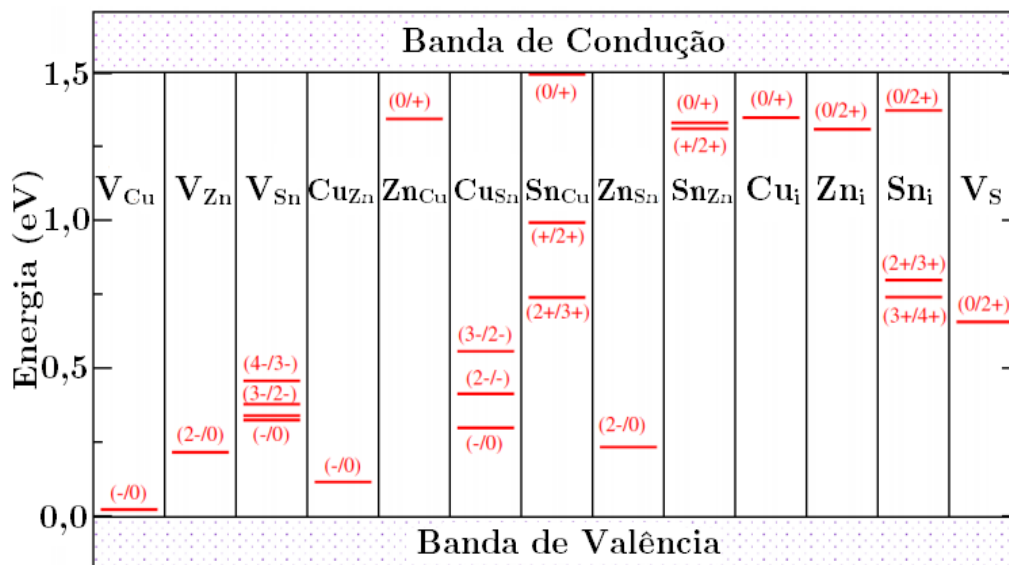


Figura 2.3: Representação dos níveis de energia de defeitos intrínsecos localizados no hiato do CZTS. Adaptado de [22].

Métodos de crescimento da camada absorvente de CZTS

Filmes finos de CZTS podem ser sintetizados utilizando técnicas baseadas em vácuo e em não vácuo. As técnicas crescidas em vácuo, tais como, pulverização catódica RF [25], deposição por laser pulsado [26] e evaporação por feixe de elétrons [27, 28], permitem o controlo da composição química dos filmes e uma boa reprodutibilidade. No entanto, estas técnicas requerem a otimização da pressão e da temperatura e são técnicas dispendiosas comparativamente às técnicas baseadas em não vácuo [13], como por exemplo, sol-gel [29] e *spray pyrolysis* [30, 31]. Barkhouse *et al.* [32] registaram a maior eficiência de conversão (10,1%) em células solares nas quais a camada absorvente foi crescida em vácuo, através da implementação da abordagem da solução de partícula híbrida.

Neste trabalho cresceu-se a camada absorvente de CZTS através de técnicas em vácuo, designadamente pulverização catódica RF e evaporação térmica. O procedimento experimental é descrito posteriormente na seção 3.1.

2.2. Efeito fotovoltaico

O efeito fotovoltaico foi descoberto em 1839 por Edmund Becquerel quando observou que a interação da luz com um eletrodo de prata revestido com platina e imerso em um eletrólito produziu uma corrente elétrica. Esta conversão de energia solar em energia elétrica é designada por efeito fotovoltaico [33]. Quando existe incidência de fótons com energia igual ou superior à energia de hiato do semiconductor, ocorre a passagem de elétrons da banda de valência para a banda de condução dando origem ao aparecimento de portadores de carga livres em ambas as bandas. Antes dos elétrons relaxarem para o estado fundamental, podem ser conduzidos até aos contactos da célula solar, alimentando um circuito externo [33, 34]. Idealmente, cada fóton que é absorvido na célula solar gera um elétron para fluir através da célula solar. Contudo na prática a relação de um fóton para um elétron raramente acontece. Isto deve-se ao facto de alguns fótons que interagem com a célula solar poderem ser refletidos ou absorvidos pelas diversas camadas que constituem a célula solar sem originarem portadores de carga livres que sejam coletados pelos eletrodos da célula [34]. Por isto, a escolha do material ou materiais absorventes e a maneira como ocorre a ligação elétrica entre a camada absorvente e os eletrodos, afetam a eficiência da célula solar.

2.3. Estrutura e componentes da célula solar de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$

Estrutura da célula solar

As estruturas das células solares baseadas em filmes finos de CZTS ou de CIGS são semelhantes, uma vez que ambos os materiais apresentam propriedades similares. Esta similaridade é evidenciada na figura 2.4, onde está representado o esquema de uma célula solar de CIGS e a secção transversal de uma célula solar de CZTS, obtida por microscopia eletrônica de varrimento (*SEM*, em inglês, *scanning electron microscopy*). Observa-se que a célula solar de CZTS é constituída pelas seguintes camadas: SLG/Mo/CZTS/CdS/i-ZnO/ZnO:Al. Nas nossas amostras a camada de ZnO:Al (óxido de zinco dopado com alumínio) foi substituído por uma camada de ITO.

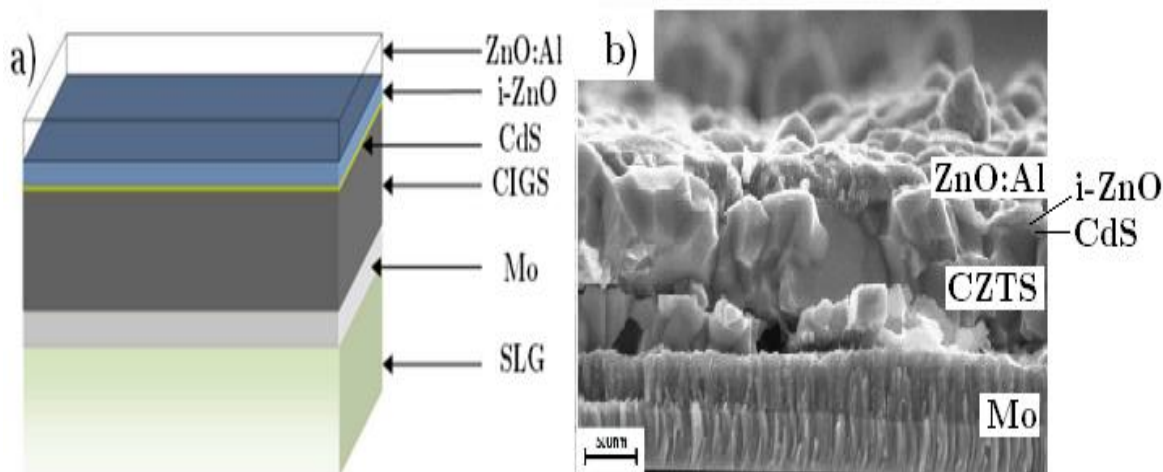


Figura 2.4: a) Esquema de uma típica célula solar de CIGS. b) Imagem de SEM da secção transversal de uma célula solar de CZTS. Adaptado de [15].

A estrutura anterior baseia-se na formação de uma junção pn em redor da interface entre CZTS e CdS. A barreira de potencial que surge na zona de depleção é capaz de separar os eletrões e os buracos que são gerados pela absorção de luz [35]. Idealmente, o material tipo n deve apresentar uma espessura fina, de forma a facilitar a passagem dos fótons incidentes para a junção pn [36]. Se a absorção ocorrer na zona de depleção, o campo elétrico existente nesta região separa os eletrões dos buracos de forma a que os primeiros se deslocam para o contacto frontal (ânodo), enquanto os buracos deslocam-se para o contacto posterior (cátodo) [36, 37]. Também é possível que os pares eletrões-buracos criados fora da zona de depleção, atingem essa mesma zona contribuindo para essa corrente [37].

Para haver uma melhor eficiência de conversão é necessário compreender as características da interface entre as camadas de CZTS e CdS pois é de extrema importância para as propriedades de transporte elétricas [38, 39]. O alinhamento na interface das bandas de valência e de condução é importante porque influencia as propriedades de transporte entre os dois materiais, e tem vindo a ser estudado tanto experimental como teoricamente utilizando o cálculo de primeiros-princípios [39]. Recorrendo à literatura observa-se que ainda não está claramente estabelecido qual o alinhamento das bandas de condução e de valência na interface. Até ao momento dois tipos de alinhamento foram propostos, tipo I ($\Delta E_V = 0,83\text{-}1,02$ eV, $\|\Delta E_C\| \sim 0,3\text{-}0,41$ eV) [40, 41] e tipo II ($\Delta E_V = 1,02\text{-}1,2$ eV, $\|\Delta E_C\| \sim 0,2\text{-}0,3$ eV) [39, 42]. Na junção tipo I existe uma barreira potencial dificultando a passagem de eletrões do CZTS para o CdS. Por outro lado, numa junção tipo II não existe esta barreira pelo que é facilitada a passagem dos eletrões fotogerados do CZTS para o CdS, e em sentido contrário dos buracos contribuindo para o incremento da eficiência quântica na célula solar. No entanto, a tensão de saída da célula com uma interface tipo II é geralmente menor, quando comparada com uma junção tipo I, porque o máximo da banda de valência do CZTS está próximo do mínimo da banda condução do CdS. Bao *et al.* [39] justificaram que a interface de CdS/CZTS tipo II (figura 2.5) está mais de acordo com as propriedades observadas nas células solares de CZTS.

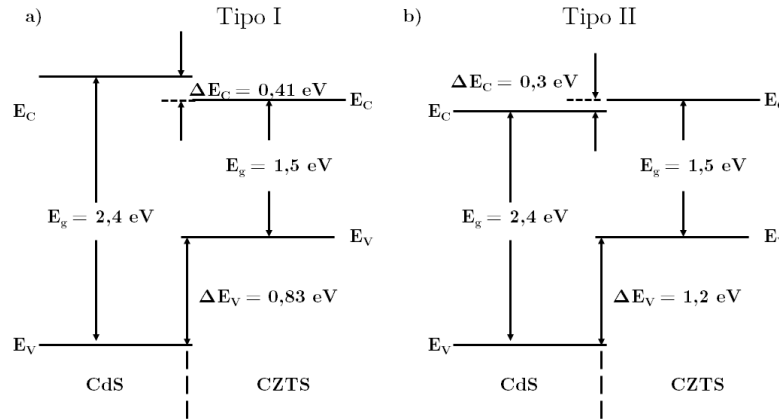


Figura 2.5: Esquema do alinhamento das bandas da interface CdS/CZTS: a) tipo I; b) tipo II. E_c e E_v , correspondem ao mínimo da banda de condução e ao máximo da banda de valência, respetivamente. Adaptado de [40] e [39].

Substrato

Devido à reduzida espessura dos filmes finos é necessário que estes estejam depositados em substratos de forma a proteger a célula na parte posterior e a dar-lhe estabilidade mecânica. Uma das grandes vantagens dos filmes finos é poderem ser depositados em diversos materiais, tais como metais e polímeros (plástico). Contudo o substrato mais comum em células de CZTS é o vidro corrente (SLG, em inglês *soda-lime glass*) [16]. A escolha deste substrato apresenta uma outra vantagem e que consiste no fornecimento de sódio (Na) uma vez que ele é rico neste elemento. Tal como sucede com o CIGS, a presença de Na revela-se bastante importante embora ainda não seja entendido na totalidade o papel que esta impureza desempenha no comportamento da célula final. O controlo da difusão de Na a partir do substrato é muito difícil. Vários grupos de investigação têm aplicado materiais à base de Na (NaF, Na₂Se, Na₂S) como precursores de forma a permitir a difusão controlada de Na para a camada absorvente [43, 44].

Molibdénio

Após a escolha do substrato deposita-se o contacto elétrico posterior da célula. Vários materiais têm vindo a ser estudados de forma a melhorar o contacto posterior. Idealmente o contacto tem que apresentar uma boa aderência ao substrato e uma baixa resistividade elétrica [45]. Os filmes finos de molibdénio (Mo) têm sido usados devido às suas excelentes propriedades, tais como boa condutividade elétrica durante os processos realizados a altas temperaturas e a um bom contacto óhmico com a camada absorvente [46]. No caso particular das células baseadas em CIGS, verifica-se a formação de uma camada intermédia de MoSe₂ após o crescimento da camada de CIGS, favorecendo o contacto óhmico e consequentemente o aumento da eficiência de conversão [47]. Contudo, a microestrutura do Mo varia drasticamente com as condições de crescimento, da tensão aplicada ao substrato e da temperatura.

Geralmente os filmes finos de Mo são depositados por pulverização catódica DC. Assim, se o filme de Mo for depositado a baixas pressões, os filmes apresentam pouca aderência ao SLG e uma baixa resistividade elétrica estando sobre uma tensão compressiva. Se as condições de deposição incluírem altas pressões o Mo tende a ter boa aderência mas alta resistividade elétrica, estando sob uma tensão de tração [45, 48]. A diferença entre a alta e a baixa pressão é determinada pelo sistema de pulverização e pela geometria do alvo, isto é, para baixas pressões o material sofre menos colisões chegando com maior energia ao substrato. Por outro lado, para filmes depositados sob altas pressões, a superfície é mais porosa devido ao maior número de colisões que os átomos a depositar no substrato estão sujeitos [49].

Como mencionado anteriormente, para que um material possa ser um bom contacto posterior têm de apresentar boa aderência ao SLG e apresentar uma baixa resistividade elétrica. Contudo é extremamente difícil obter ambas as propriedades numa única camada de Mo [45]. Para se controlar este problema Scofield *et al.* [49] sugeriram depositar uma dupla camada de molibdénio,

uma camada porosa (condições de altas pressões) junto ao substrato e outra camada densa (baixas pressões) posterior à camada anterior. Este procedimento torna esta dupla camada dispendiosa em termos de tempo e de custo [45].

Camada de CdS

Sulfureto de cádmio (CdS) é um semiconductor com condutividade intrínseca tipo n e com energia de hiato direto de 2,42 eV, à temperatura ambiente. É considerado um material com excelentes propriedades para várias aplicações em dispositivos que funcionem na região do visível, tais como dispositivos óticos não lineares, díodos emissores de luz (*LEDs*, em inglês *light emission diode*) e células solares [50, 51]. O CdS cristaliza em duas estruturas, hexagonal e cúbica [51]. Nestas células solares o CdS é utilizado como região n da junção pn, camada passivadora da superfície da camada de CZTS na qual se inclui reações químicas resultantes na deposição da camada posterior, a camada de óxido de zinco intrínseco (i-ZnO) [52]. Normalmente a camada de CdS é formada por deposição em banho químico (*CBD*, em inglês *chemical bath deposition*) porque permite obter células com boas propriedades fotovoltaicas a baixo custo, comparando com outras técnicas [53, 54]. A deposição da camada por este método tem de ser rigorosa, não podendo ser muito espessa para que não haja perdas de eficiência quântica e da densidade de corrente de curto-circuito. Mas também não pode ser muito fina para não permitir a formação de orifícios finos e a descontinuidade do filme e consequente pior eficiência de conversão da célula solar [55]. A formação de orifícios finos não permite a formação da junção pn, possibilitando o contacto do CZTS com a janela ótica, curto circuitando a célula solar. Mohanty *et al.* [54] descobriram que a inclusão de oxigénio durante o crescimento de CdS, depositado por CBD, diminui a formação dos orifícios finos e melhora a cristalinidade do CdS, comparados com filmes depositados sem oxigénio.

Apesar das propriedades interessantes do CdS para as células solares, a toxicidade do cádmio (Cd) tem levado vários grupos de investigação a procurar materiais alternativos. Para além da resolução dos problemas ambientais, a substituição deste material por um outro com maior energia de hiato favorece o aumento da corrente de curto-circuito e consequentemente obter maiores eficiências. Óxidos, sulfetos e selenetos de zinco e de índio são os materiais mais estudados no âmbito das células solares de CZTS. Uma discussão deste tópico foi realizada por Hariskos *et al.* [56].

Janela ótica

Após a deposição da camada de CdS é necessário depositar o contacto frontal. Além de ter de apresentar uma elevada condutividade para minimizar a resistência da célula também deve ter uma elevada energia de hiato para ter uma máxima transparência na região do espectro eletromagnético na qual a densidade de energia é maior [57]. Na maioria das células solares com camada absorvente de CIGS, o contacto frontal é constituído por uma estrutura de duas camadas que constituem a janela ótica: uma de óxido de zinco intrínseco seguida, por exemplo, de uma camada de ITO [15, 57, 58]. Até ao momento ainda não está bem estabelecido o benefício que a camada de i-ZnO proporciona para uma melhor eficiência da célula solar. No entanto, sugere-se que esta camada permita uma menor formação de orifícios, entre as camadas de CdS e CZTS, e de fases secundárias os quais são prejudiciais ao incremento da eficiência das células solares [59].

No que respeita à segunda camada do óxido transparente, foi utilizado óxido de índio dopado com estanho (ITO). Este material é um semiconductor tipo-n altamente degenerado, por causa da presença de lacunas de oxigénio criadas durante o crescimento e dos átomos de estanho, e apresenta uma baixa resistividade, $2-4 \times 10^{-4} \Omega\text{m}$ devido à elevada concentração de portadores de carga, eletrões neste caso, que faz com que o nível de Fermi esteja acima do mínimo da banda de condução. Adicionalmente, é um semiconductor com uma larga energia de hiato 3,5-4,3 eV, o que possibilita uma elevada transmitância na região do visível e no infravermelho próximo [60].

2.4. Caracterização elétrica de uma célula solar

De forma a avaliar a eficiência de uma célula solar normalmente utiliza-se o modelo do díodo simples [61], no qual a célula pode ser representada por um circuito equivalente (figura 2.6). Neste

modelo temos uma corrente fotogerada (I_L) ligada a um díodo ideal e duas resistências R_s e R_p denominadas de série e em paralelo, respetivamente.

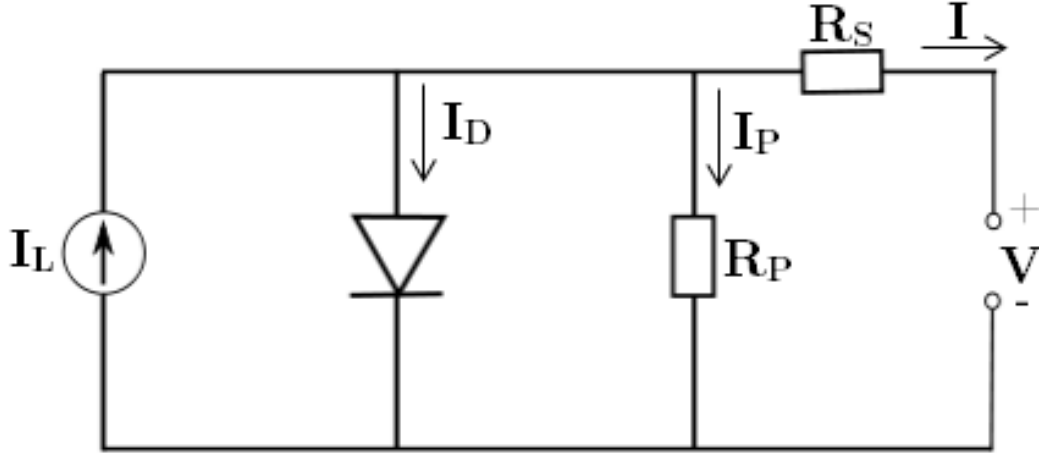


Figura 2.6: Circuito equivalente para o modelo de díodo simples de uma célula solar. Adaptado de [15].

Tendo em consideração as leis de Ohm, Kirchoff e a equação de Shockley para um díodo é possível derivar a relação entre a tensão (V) e a corrente (I) [15]:

$$I = -I_L + I_0 \left(\exp \left(\frac{q(V - IR_S)}{nkT} \right) - 1 \right) + \frac{(V - IR_S)}{R_P}, \quad (2.4)$$

onde q é a carga do eletrão, k é a constante de Boltzmann, T a temperatura, n o fator de idealidade do díodo e I_0 a corrente inversa de saturação. Os parâmetros I_0 , n , R_s e R_p são designados de parâmetros intrínsecos da célula e parametrizam a curva característica I-V da célula sob qualquer intensidade de iluminação bem como a qualquer temperatura [15]. Estes parâmetros são extraídos do ajuste da eq. (2.4) a um conjunto de pontos experimentais. Assim, a caracterização elétrica consiste na medição das curvas características I-V (ver figura 2.7).

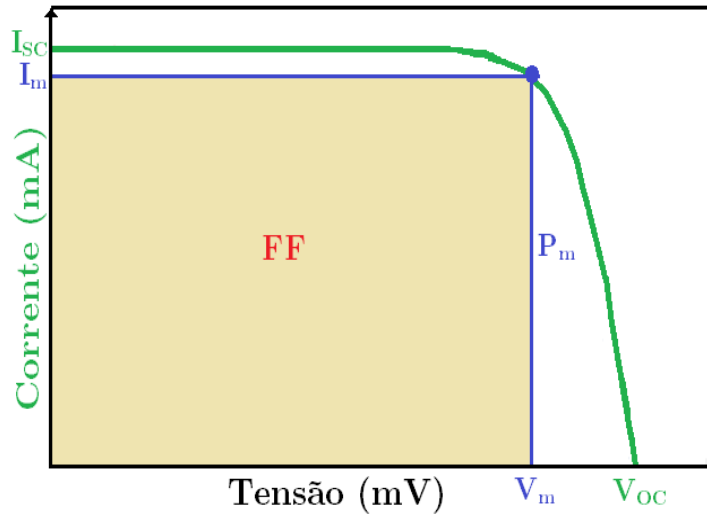


Figura 2.7: Curva característica I-V de uma célula solar.

A partir da curva I-V retira-se a tensão em circuito aberto (V_{OC}) que é dependente da morfologia da camada absorvente, uma vez que diminui com perdas de portadores de carga por recombinação nos cristais desta camada e nas diversas interfaces entre as várias camadas da célula. A temperatura é um parâmetro importante, pois o seu aumento provoca um aumento exponencial de I_0 que consequentemente diminui linearmente o fator V_{OC} . Outro parâmetro retirado é a corrente em curto-circuito (I_{SC}) que corresponde à corrente máxima que pode ser alcançada sob iluminação. Contrariamente à V_{OC} , este parâmetro é influenciado positivamente com o aumento da temperatura, uma vez que permite o aumento da difusão de transportadores de cargas minoritários.

A partir da curva I-V também é possível determinar o ponto de potência máxima (P_m), que corresponde ao ponto da curva onde o produto IV é máximo.

De maneira a avaliar o desempenho elétrico da célula solar utiliza-se dois parâmetros, o fator de forma (FF) e a eficiência de conversão (η). O primeiro funciona como uma medida de qualidade da célula solar, quanto maior for o seu valor maior é o seu desempenho sendo definido como a razão entre a potência máxima obtida numa célula real e a potência máxima que poderia ser obtida numa célula ideal (com $R_S = 0$ e $R_P = \infty$):

$$FF = \frac{P_m}{V_{oc} \cdot I_{sc}} \quad (2.5)$$

O outro parâmetro (η), e possivelmente o mais importante, é dado pela razão entre a potência elétrica à saída da célula e a potência solar à entrada.

$$\eta = \frac{P_m}{E \cdot A}, \quad (2.6)$$

onde E é a intensidade da luz incidente em W/m^2 e A é a área iluminada da célula em m^2 . Experimentalmente, não é possível fabricar uma célula solar ideal. Numa célula real, R_S não é nula e R_P não é infinita pelo que ocorre uma diminuição do fator FF e, conseqüentemente uma diminuição da eficiência das células solares. Por último, deve-se referir que esta caracterização elétrica da célula deve ser realizada em condições padrão AM 1.5.

2.5. Fundamentos teóricos das técnicas experimentais

2.5.1. Técnicas de crescimento

Pulverização catódica

A pulverização catódica é uma técnica de deposição física na fase vapor (*PVD*, em inglês *physical vapour deposition*) que permite depositar filmes finos num substrato e consiste no bombardeamento com iões positivos a partir de um plasma, de uma superfície sólida (ânodo), chamado alvo [62]. A aplicação de uma elevada tensão (da ordem dos kV) a um gás a baixa pressão, normalmente argon (Ar), dá origem ao aparecimento de um plasma. Basicamente a pulverização catódica consiste na transferência de momento linear entre os iões do gás (Ar^+) e os átomos constituintes no material do alvo. Em consequência das colisões, átomos do alvo são removidos podendo ser condensados no substrato como um filme fino [63, 64]. Além da remoção dos átomos, outras partículas (eletrões secundários, iões negativos) bem como radiação (na gama X) são emitidos para o alvo. Os eletrões secundários são de extrema importância, uma vez que permitem a manutenção do plasma [63]. A figura 2.8 representa o princípio da pulverização catódica.

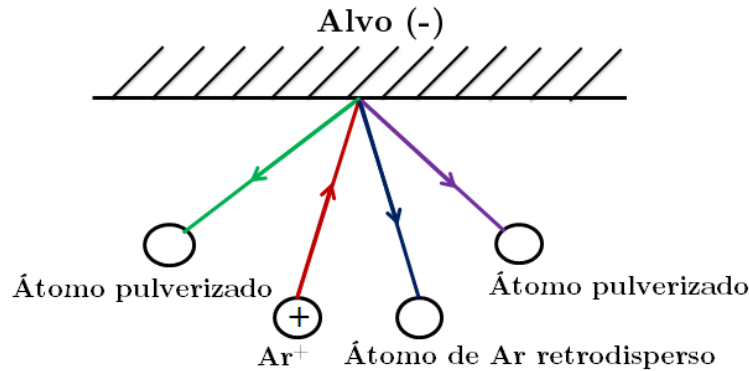


Figura 2.8: Breve descrição da pulverização catódica. Adaptado de [62].

O plasma consiste num gás fracamente ionizado constituído por eletrões, iões e espécies moleculares e atômicas neutras, exibindo um comportamento coletivo na presença de um campo elétrico. Em termos práticos a formação do plasma ocorre quando um eletrão disperso perto do catodo, é acelerado para o anodo pela aplicação de um campo elétrico. Após energia cinética

mínima, o eletrão por colisão é capaz de ionizar um átomo de Ar . Deste processo de ionização, resultam dois eletrões.



Seguidamente os eletrões são acelerados interagindo com dois átomos de gases neutros, gerando mais iões e eletrões. Os eletrões secundários removidos do ânodo contribuem igualmente para o processo de multiplicação de carga, e consequentemente, para a manutenção do plasma [64].

Os modos de operação da pulverização catódica são pelo menos dois: DC e AC (na região da rádio frequência – RF). Estes dois sistemas variam unicamente na fonte de alimentação, e a sua utilização varia consoante o material que se utiliza como alvo. Na configuração DC, o alvo deve ser um condutor elétrico, para que a autossuficiência do plasma seja mantida. Consequentemente esta configuração só permite depositar materiais condutores, tais como metais. No entanto, se utilizarmos uma fonte de alimentação AC este problema não acontece uma vez que a polarização dos alvos varia ao longo do tempo. Na primeira metade do ciclo, o potencial permite o bombardeamento de iões para a superfície com energia suficiente para causar pulverização catódica. Quando se completa o ciclo os eletrões atingem a superfície e impedem a acumulação de carga. A principal desvantagem do sistema AC é quando se utilizam alvos dielétricos (elevados coeficientes de expansão térmica e fraca condutividade), uma vez que o bombardeamento de iões produz calor o que leva à quebra do alvo [65]. A figura 2.7 ilustra a configuração de um sistema de pulverização catódica RF de pratos paralelos.

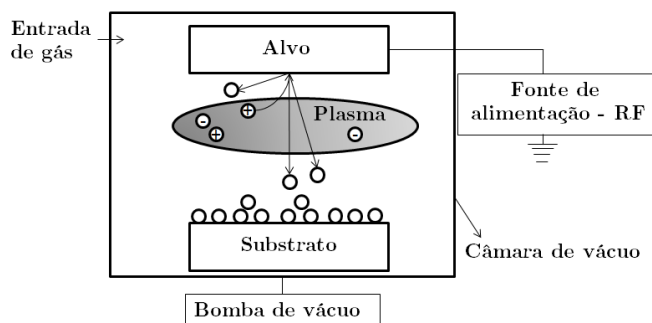


Figura 2.9: Esquema da configuração de um sistema de pulverização catódica RF de pratos paralelos. Adaptado de [66].

Para aumentar a probabilidade de colisão ionizante entre os eletrões e os átomos do gás, recorre-se a um magnetrão. Este é incorporado no cátodo e cria um campo magnético, paralelo à superfície do alvo, aprisionando os eletrões secundários junto ao alvo. O aumento da probabilidade de colisão possibilita uma melhoria no processo de pulverização catódica, como por exemplo aumenta o bombardeamento iónico e consequentemente uma maior taxa de deposição no substrato [64]. A desvantagem da incorporação dos magnetrons em ambos os sistemas de pulverização catódica (DC e AC) é a redução do tempo de vida do alvo.

Nos processos de pulverização catódica o bombardeamento de iões é um parâmetro crítico que influencia fortemente as propriedades e estruturas do filme [63]. Existem dois parâmetros que podem controlar os iões, a corrente e a tensão. A primeira controla o número de iões que colidem com o alvo e o seu aumento leva a taxas de deposição elevadas (mais partículas podem ser depositadas). A tensão por sua vez controla a energia da partícula. Quanto maior for a energia da partícula maior é o rendimento da pulverização catódica, isto é, maior número de átomos removidos da superfície do alvo por ião incidente.

Neste trabalho utilizamos as duas variantes de pulverização catódica, DC para depositar o Mo e RF para a deposição dos precursores binários, o sulfureto de estanho (SnS_2) e o sulfureto de cobre (CuS). O sistema AC também foi utilizado para depositar o óxido de zinco intrínseco e o ITO.

Evaporação térmica

A evaporação térmica também é uma técnica de PVD. Consiste na evaporação do material fonte por aquecimento desse material a uma temperatura suficientemente alta. Este processo deve ocorrer num ambiente de alto vácuo, para que os átomos do material evaporado não colidam com as

moléculas do gás residual. Ao chegar ao substrato os átomos condensam. O substrato normalmente está colocado em cima da fonte do material, a cerca de algumas dezenas de centímetros. A evaporação do material pode ser obtida através da aplicação de uma corrente elétrica num filamento ou por incidência de um laser [67].

Essencialmente todos os elementos químicos são facilmente depositados em vácuo, embora o mesmo não se verifique necessariamente para os compostos. Por exemplo, um composto tem de ser quimicamente estável à temperatura requerida para a evaporação. A evaporação térmica é controlada por alguns parâmetros, tais como a temperatura da fonte, a temperatura do substrato e a pressão do gás. O primeiro parâmetro é o principal responsável pelo controlo da taxa de evaporação, consequentemente, controla a taxa de deposição. Além do controlo da taxa de deposição, este parâmetro também tem influência nas propriedades do filme, como por exemplo, a morfologia e o tamanho do grão. A temperatura do substrato controla a mobilidade do átomo a depositar na superfície do substrato. O aumento desta temperatura facilita a difusão atômica e consequentemente melhora a adesão ao substrato. Por último, a pressão do gás influencia a pureza e a estrutura do filme. O aumento da pressão leva a um aumento da probabilidade de reações químicas dos átomos a depositar com os elementos do gás ambiente [68].

Neste trabalho, a evaporação térmica foi utilizada na incorporação de zinco (Zn) na camada absorvente de CZTS.

Sulfurização

A incorporação do enxofre (S) na camada absorvente de CZTS é realizada através de um processo de aquecimento rápido (*RTP*, em inglês *rapid thermal process*). A vantagem da utilização desta técnica prende-se com a redução de custos que este processo permite. Comparando com o convencional forno tubular, o RTP permite um tempo de processo mais curto, taxas de aquecimento e arrefecimento mais rápidas [69]. Filmes finos sulfurizados por RTP permitem a formação de cristais maiores das camadas absorventes, permitindo uma melhor eficiência da célula [70].

Apesar de ser uma alternativa, o modo de funcionamento do RTP é idêntico ao convencional forno tubular. O processo de aquecimento deve-se a um conjunto de lâmpadas infravermelhas de halogéneo que permitem uma taxa de aquecimento de 200 °C/s [71]. A figura 2.10 representa o sistema RTP utilizado na sulfurização das amostras em estudo.

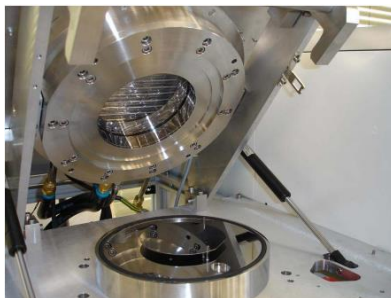


Figura 2.10: Esquema de um forno de aquecimento rápido utilizado na sulfurização da camada absorvente das amostras em estudo [71].

2.5.2. Técnicas de caracterização estrutural

Difração de raio-X

A difração de raio-X (DRX) é das técnicas mais usadas para a caracterização de materiais. Esta técnica é não destrutiva e permite a identificação de fases cristalinas e estrutura dos materiais [72, 73].

Quando a radiação incidente interage com o átomo, elétrons são acelerados irradiando na mesma frequência da radiação incidente. A sobreposição de dois feixes refletidos por dois planos atômicos vizinhos leva a um fenómeno de interferência. Se a diferença entre os caminhos óticos não for igual a um número inteiro de comprimentos de onda (λ), ocorre interferência parcial ou totalmente destrutiva, sendo o feixe de raios-X difratado pouco intenso. Pelo contrário se a diferença de

caminhos for um número inteiro de comprimentos de onda ocorre a interferência construtiva, sendo observado um feixe difratado. A figura 2.11 ilustra a difração de raios-X.

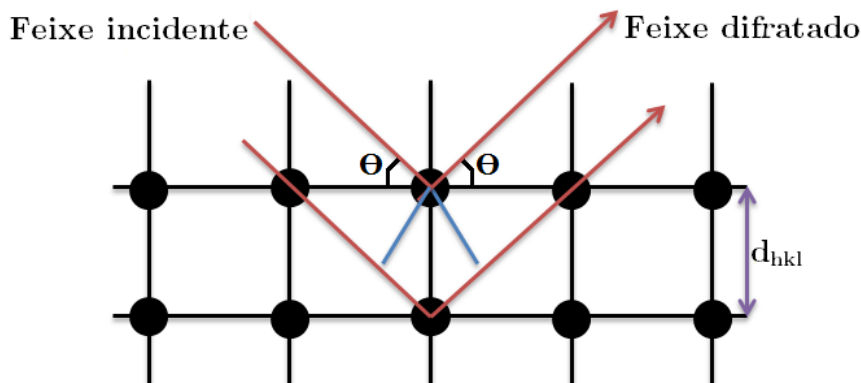


Figura 2.11: Ilustração da difração de raios-X. Adaptado de [74].

A condição para que ocorra a difração de raios-X é dada pela lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta, \quad (2.8)$$

onde n é a ordem de difração, λ o comprimento de onda da radiação incidente, d_{hkl} a distância interplanar para o conjunto de planos caracterizados pelos índices de Miller (hkl) e θ o ângulo de difração [73, 74].

A identificação das fases cristalinas presentes na amostra, é obtida através da comparação entre as intensidades experimentais e as intensidades das reflexões catalogadas pelo *Joint Committee for Powder Diffraction Standards (JCPDS) - International Center for Diffraction Data*. Esta comparação é possível porque as distâncias interplanares e as densidades eletrônicas dos átomos ao longo de cada plano cristalino, são características de cada substância.

Microscopia eletrônica de varrimento

A técnica de microscopia eletrônica de varrimento é utilizada na investigação de superfícies, apresentando uma maior ampliação (de $20\times$ a $100000\times$), uma melhor resolução e uma maior profundidade de campo, quando comparada com a microscopia ótica. O microscópio eletrônico de varrimento inclui um canhão de elétrons de alta energia, um sistema de lentes magnéticas para focar o feixe de elétrons, um sistema de varrimento e um suporte para amostras. Este último permite a translação, a rotação e a inclinação da amostra. O SEM também inclui um sistema de captação e amplificação dos elétrons emitidos, blocos eletrônicos de processamento de sinal e um sistema de alto vácuo [75].

A figura 2.12 apresenta os vários sinais gerados correspondentes à interação do feixe primário com a amostra, os quais são detetados por diferentes detetores. Os sinais mais importantes para a análise da superfície da amostra são os elétrons secundários e os elétrons retro-dispersos. Os elétrons secundários provêm das camadas superficiais das amostras, enquanto os elétrons retro-dispersos resultam da interação do feixe primário com as camadas do filme que estão afastadas da superfície [73, 75, 76]. As amostras para serem estudadas por SEM têm de ter algumas características importantes, tais como suportar a energia do feixe de elétrons e ter uma superfície condutora. Para amostras não condutoras é depositado um material condutor, normalmente uma camada fina de carbono, que serve para evitar a acumulação de carga na superfície da amostra.

Além de uma análise morfológica, o microscópio eletrônico de varrimento também possibilita determinar a composição elementar das amostras através da espectroscopia de energia dispersiva (*EDS* em inglês *energy-dispersive X-ray spectroscopy*). Esta técnica baseia-se na detecção por um detetor de Si, de raios-X emitidos pelos diferentes elementos químicos presentes nas amostras e que resultam da interação dos elétrons incidentes com elétrons das camadas interiores dos átomos [75–77]. No caso destes últimos elétrons serem ejetados do átomo, os níveis de energia que ficaram desocupados podem ser preenchido com elétrons de um estado de energia superior, sendo consequentemente emitido um fóton na gama de energia dos raios-X [77]. Este processo está representado na figura 2.13.

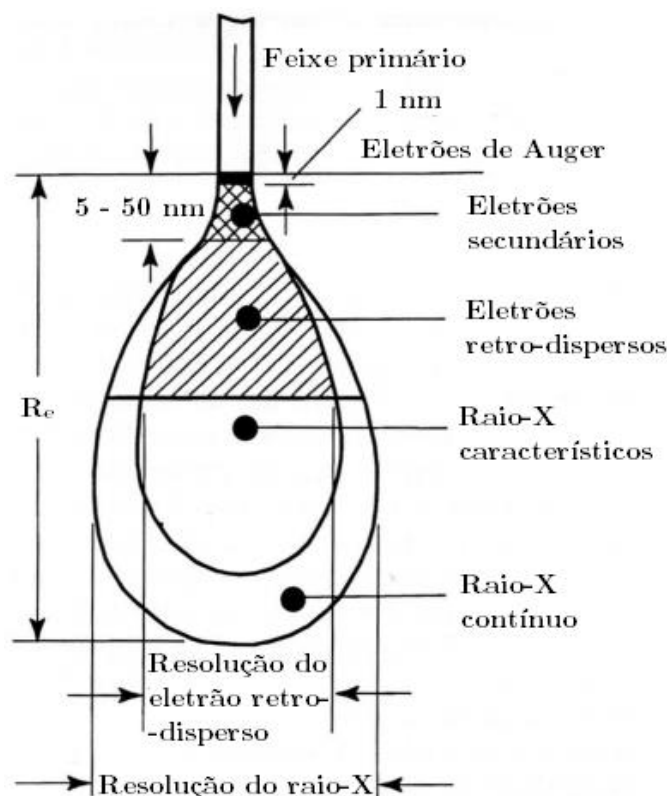


Figura 2.12: Representação esquemática da interação do feixe principal com a superfície da amostra, em SEM. Os diferentes tipos de radiação que podem ser originados nesta interação são identificados. O parâmetro R_e corresponde à profundidade de interação do feixe principal com o filme. Adaptado de [78].

A energia libertada é característica dos átomos excitados, uma vez que cada elemento apresenta uma estrutura eletrônica única. O espectro medido contém vários máximos de intensidade, os quais são função da composição do material. As intensidades ou áreas dos diversos máximos são proporcionais à concentração desse elemento na amostra [12]. No entanto esta técnica tem a limitação de não ter sensibilidade para baixas concentrações ($< 0,1\%$) e para elementos leves [76, 77].

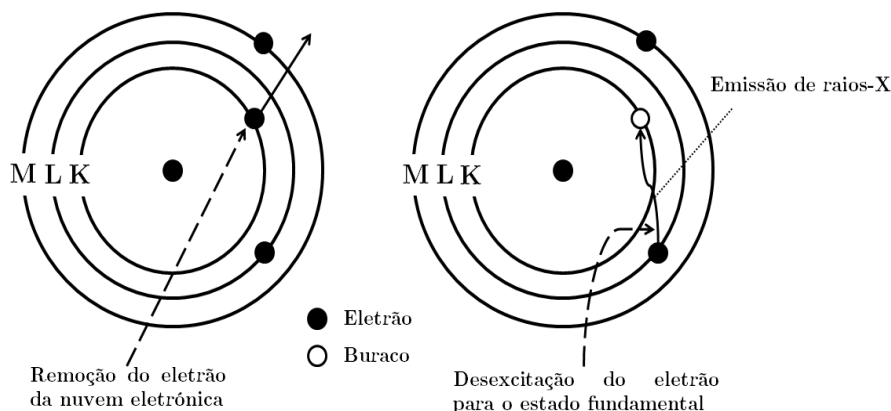


Figura 2.13: Representação esquemática da emissão de raios-X inerente à análise química por EDS. Adaptado de [77].

No contexto deste trabalho, o SEM tem como objetivo analisar a morfologia bem como o tamanho dos grãos dos cristais de CZTS. No caso do estudo da estrutura da célula solar, cada amostra foi montada de forma a que o estudo seja feito na secção transversal possibilitando assim a investigação das diferentes camadas depositadas. Por sua vez, o EDS tem como objetivo analisar a composição das estruturas precursoras e das camadas absorventes depositadas neste trabalho.

Espetroscopia Raman

A espetroscopia Raman é uma técnica que fornece, entre outras, informação química e estrutural das amostras através da identificação dos modos vibracionais característicos das possíveis fases cristalinas presentes na amostra. Esta técnica é não destrutiva e de rápida análise [79].

Quando a radiação eletromagnética interage com a matéria existe a possibilidade de ocorrer absorção e transmissão. Adicionalmente, uma pequena fração é dispersa em todas as direções, pelas heterogeneidades dentro do próprio meio, as quais podem ser de natureza estática ou dinâmicas. Defeitos, tais como deslocamentos num cristal são dispersores estáticos e dispersam a luz elasticamente, ou seja, existe conservação da energia no processo. Flutuações da densidade do meio que estão associados às vibrações atômicas são exemplos de dispersores dinâmicos [80].

A espetroscopia Raman baseia-se na dispersão inelástica, sendo um processo fraco onde somente um em cada 10^6 - 10^8 fótons é disperso [79]. Teoricamente, o fenómeno de dispersão inelástica pode ser explicado através da teoria macroscópica da dispersão de fonões [80]. Esta teoria consiste num meio infinito, isotrópico, caracterizado por uma suscetibilidade elétrica χ , de forma a este parâmetro ser representado por um escalar. Quando um campo elétrico magnético sinusoidal externo, com uma amplitude $\vec{E}(\vec{k}_i, w_i)$ e descrito por uma onda plana do tipo,

$$\vec{E}(\vec{r}, t) = \vec{E}_i(\vec{k}_i, w_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - w_i t) \quad (2.9)$$

está presente neste meio, uma polarização sinusoidal $\vec{P}(\vec{r}, t)$ com a mesma frequência (w_i) e o mesmo vetor de onda (\vec{k}_i) da radiação incidente vai ser induzida. Esta polarização é descrita por:

$$\vec{P}(\vec{r}, t) = \vec{P}(\vec{k}_i, w_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - w_i t), \quad (2.10)$$

onde $\vec{P}(\vec{k}_i, w_i)$ é a amplitude do vetor de polarização e é representada por

$$\vec{P}(\vec{k}_i, w_i) = \chi(\vec{k}_i, w_i) \vec{E}_i(\vec{k}_i, w_i) \quad (2.11)$$

A ativação térmica dos modos de vibração atômicos da rede num material, a uma temperatura finita, vai causar flutuações dependentes do tempo em χ . Os deslocamentos atômicos $\vec{Q}(\vec{r}, t)$ associados a um fonão com vetor de onda \vec{q} e uma frequência w_0 podem ser expressos como ondas planas:

$$\vec{Q}(\vec{r}, t) = \vec{Q}(\vec{q}, w_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - w_0 t) \quad (2.12)$$

Assume-se que as frequências eletrônicas características são muito maiores que w_0 , deste modo χ pode ser tomado como uma função de \vec{Q} (aproximação adiabática). Normalmente as amplitudes destas vibrações à temperatura ambiente são menores comparadas à constante de rede, pelo que a suscetibilidade elétrica pode ser expandida numa série de Taylor

$$\chi(\vec{k}_i, w_i, \vec{Q}) = \chi_0(\vec{k}_i, w_i) + \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) + \dots, \quad (2.13)$$

onde χ_0 representa a suscetibilidade elétrica do meio na ausência de fonões. O segundo termo da equação representa uma suscetibilidade oscilante induzida na rede cristalina pela onda $\vec{Q}(\vec{r}, t)$. Substituindo a equação 2.13 em 2.11, pode expressar-se o vetor polarização $\vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q})$ do meio devido às vibrações da rede como

$$\vec{P}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \vec{P}_o(\vec{r}, t) + \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) \quad (2.14)$$

onde

$$\vec{P}_o(\vec{r}, t) = \chi_0(\vec{k}_i, w_i) \vec{E}_i(\vec{k}_i, w_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - w_i t) \quad (2.15)$$

é um vetor de polarização que vibra em fase com a radiação incidente. $\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q})$ corresponde ao vetor de polarização induzido pelos fonões e é dado por

$$\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) = \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{r}, t) \vec{E}_i(\vec{k}_i, w_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - w_i t) \quad (2.16)$$

Substituindo a equação 2.12 em 2.16 é possível determinar o vetor de polarização induzidos pelos fonões, $\vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q})$, em função das frequências e dos vetores de onda:

$$\begin{aligned} \vec{P}_{ind}(\vec{r}, t, \vec{Q}) &= \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{q}, w_0) \cos(\vec{q} \cdot \vec{r} - w_0 t) \times \vec{E}_i(\vec{k}_i, w_i) \cos(\vec{k}_i \cdot \vec{r} - w_i t) \\ &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi}{\partial \vec{Q}} \right)_0 \vec{Q}(\vec{q}, w_0) \vec{E}_i(\vec{k}_i, w_i t) \times \{ \cos[(\vec{k}_i + \vec{q}) \cdot \vec{r} - (w_i + w_0)t] + \cos[(\vec{k}_i - \vec{q}) \cdot \vec{r} - (w_i - w_0)t] \} \end{aligned} \quad (2.17)$$

É de notar que \vec{P}_{ind} consiste em duas ondas sinusoidais: uma onda de dispersão de Stokes, com vetor de onda $\vec{k}_S = (\vec{k}_i - \vec{q})$ e frequência $w_S = (w_i - w_0)$, e a onda de dispersão anti-Stokes com vetor de onda $\vec{k}_{AS} = (\vec{k}_i + \vec{q})$ e frequência $w_{AS} = (w_i + w_0)$. No caso em que o estudo de Raman é feito na região de Stokes, a frequência do fonão é igual à diferença entre a frequência do fóton incidente w_i e a frequência do fóton disperso w_S , sendo que esta diferença é referida como frequência de Raman ou desvio de Raman [80]. Além da informação estrutural o espectro de Raman permite também a obtenção da temperatura da amostra em estudo através da medida na região de Stokes e anti-Stokes. Normalmente, na espectroscopia Raman mede-se a dispersão de Stokes, uma vez que à temperatura ambiente os máximos são bastantes mais intensos.

Por vezes, na preparação de filmes finos de CZTS surgem fases secundárias. Em conjunto com a difração de raios-X, a espectroscopia Raman permite a identificação destas fases presentes. Por esta razão, utilizam-se estas duas técnicas de forma efetuar a análise estrutural das amostras. Variando o comprimento de onda do feixe incidente é possível obter informação das diversas fases em profundidade. Isto deve-se à dependência do coeficiente de absorção (α) no comprimento de onda. A profundidade da camada superficial da amostra que é estudada na espectroscopia Raman é aproximadamente dada por $1/(2\alpha)$.

2.5.3. Técnicas de caracterização ótica

Fotoluminescência

Luminescência consiste na emissão espontânea de luz a partir de um estado eletrónico excitado de um dado sistema físico. A emissão de luz é sempre precedida pela excitação, a qual no caso da fotoluminescência é feita a partir da absorção de luz (laser, lâmpada) [81]. Quando um material absorve energia suficiente ocorre a transição do estado fundamental para um estado excitado. No caso de um semiconductor, a fotoluminescência envolve a passagem de um eletrão do topo da banda de valência para a banda de condução, o que origina um eletrão e um buraco livre nas respetivas bandas [82]. Após este processo de absorção, o eletrão excitado decai para o estado fundamental através de um ou mais processos radiativos e/ou não radiativos. Nestes últimos pode ocorrer a criação de vibrações da rede (fonões). A figura 2.14 resume sucintamente os principais processos observados num semiconductor fracamente dopado [81, 82].

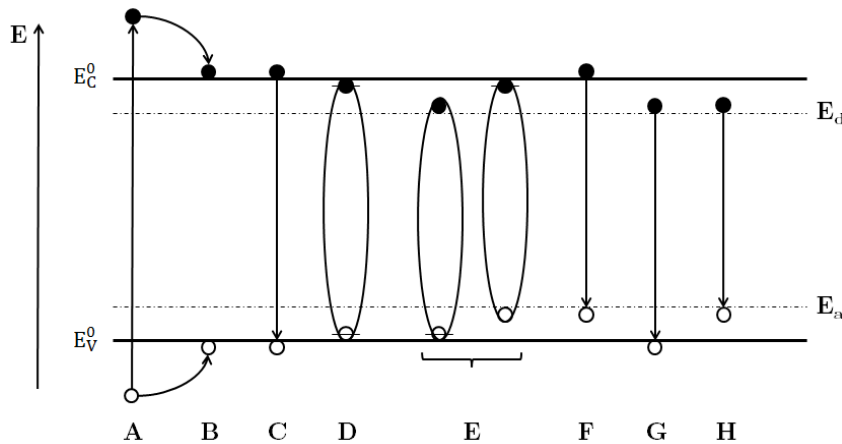


Figura 2.14: Principais processos de recombinação radiativa e não radiativa em semicondutores fracamente dopados. E_C^0 e E_V^0 representam a energia do mínimo da banda de condução e do máximo da banda de valência, respetivamente, de um semiconductor não dopado. E_d e E_a representam hipotéticos níveis de energia criados por dadores ou aceitadores presentes no material, respetivamente. Adaptado de [81].

O processo A consiste na excitação de um elétron da banda de valência para a banda de condução. De seguida, tanto o elétron como o buraco sofrem um processo de termalização decaindo de forma não radiativa para junto dos extremos das respetivas bandas de energia, tal como descreve o processo B. A passagem do sistema deste estado excitado para o estado fundamental pode ocorrer de diferentes modos. Num caso, pode ocorrer simplesmente a recombinação radiativa do elétron com o buraco (processo C), o qual ocorre normalmente em cristais de elevada pureza e em que o hiato seja direto. Nestes cristais, a probabilidade de ocorrência deste processo é elevada enquanto para cristais de hiato indireto a transição é proibida. Em alternativa, o elétron e o buraco nos extremos das respetivas bandas podem sofrer uma interação Coulombiana dando origem à formação de uma pseudo-partícula, o excitão. Este, pode recombinar radiativamente (processo D) ou ser localizado em defeitos seguido da sua recombinação radiativa (processo E). A energia do fóton emitido pela localização de um excitão num defeito será sempre menor que a energia relacionada com a recombinação radiativa de um excitão livre e esta diferença corresponde à energia de localização do excitão no defeito. Um dos portadores de carga livres ou ambos pode ser igualmente localizado em defeitos. No processo F mostra-se a recombinação radiativa de um elétron livre com um buraco ligado a um aceitador enquanto no processo G ocorre a recombinação radiativa de um elétron ligado a um dador com um buraco livre. Se o processo radiativo envolver simultaneamente aceitadores e dadores, estamos perante um processo tipo H, o qual é designado na literatura por transições do tipo dador-aceitador [81].

Quando o semiconductor tem hiato indireto, os processos de recombinação radiativa envolvem a criação de um fonão como forma de conservar o momento na transição eletrónica. Genericamente, num semiconductor os processos de desexcitação envolvendo defeitos podem ser tanto radiativos como não radiativos. Como exemplo, vamos analisar os diferentes modos de decaimento do excitão ligado a um defeito isoeletrónico (substituição do átomo do cristal por um com a mesma valência [83]). i) recombinação radiativa com ou sem emissão de fonões. ii) recombinação não radiativa, enquanto ligado ao centro, por emissão de vários fonões. iii) recombinação não radiativa por efeito de Auger, em que a energia de recombinação é transferida para uma terceira partícula. Quando o defeito é isoeletrónico, esta terceira partícula tem de ser livre ou ligada a um outro centro ótico vizinho, uma vez que apenas duas partículas se encontram ligadas ao primeiro centro ótico. iv) passagem por efeito túnel do excitão como um todo para outro centro ótico. v) passagem por efeito túnel do elétron ou do buraco para um aceitador ou dador. vi) emissão térmica do elétron ou do buraco. vii) emissão térmica do excitão como uma só entidade. viii) emissão térmica do buraco e do elétron como partículas livres. A temperaturas suficientemente baixas, os processos vi) a viii) não são observados. O processo iii) só ocorre se houver uma terceira partícula disponível. Para materiais suficientemente puros os processos iv) e v) não são observados. A contribuição do processo ii) pode ocorrer em condições de baixas temperaturas e baixas concentrações.

O comportamento da intensidade de emissão da PL (I) com a potência de excitação (L) é proporcional à lei da potência descrita por:

$$I = L^m, \quad (2.18)$$

onde m é um parâmetro de ajuste. Valores de $m < 1$ são associados a mecanismos de recombinação envolvendo defeitos, enquanto para valores de $m > 1$ as transições são excitónicas [84].

A intensidade da emissão da PL varia com o aumento da temperatura, permitindo obter as energias de ativação térmica dos processos não radiativos, através do ajuste aos dados experimentais com a seguinte equação [85]:

$$I(T) = I_0 \left\{ \left[1 + \sum_i c_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) + c_{bx} T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{bx}}{kT}\right) \right] \right\}^{-1}, \quad (2.19)$$

onde k é a constante de Boltzmann e I_0 é um parâmetro relacionado com a intensidade da fotoluminescência a 0 K dada por $I(0) = I_0/(1+g)$, onde g inclui a razão independente da temperatura, entre a secção eficaz da captura de portadores de carga nos centros radiativos e nos centros competidores superficiais. O segundo termo descreve o envolvimento de um ou mais níveis de energia discretos, parametrizados pelas energias de ativação E_i . O terceiro termo descreve o envolvimento de uma banda separada do nível radiativo pela energia E_{bx} . Os parâmetros c_i são proporcionais à razão entre as degenerescências do respetivo estado excitado e do estado radiativo,

enquanto o parâmetro $c_{bx}T^{3/2}$ envolve a dependência na temperatura da densidade efetiva de estados da banda envolvida e c_{bx} é um parâmetro de ajuste.

A fotoluminescência apresenta várias vantagens, nomeadamente, ser uma técnica não destrutiva, além de ser uma técnica com muita sensibilidade. Os espectros adquiridos permitem fazer uma análise da estrutura eletrônica do material e a identificação de centros (defeitos, impurezas, entre outros) óticamente ativos [82]. Recorrendo à literatura existente, observa-se que os processos óticos em materiais com estrutura kesterite e calcopirites têm sido discutidos principalmente no âmbito da dependência da composição e da dopagem. No caso das recombinações de DAPs o semicondutor é fracamente dopado, resultando de defeitos ionizados distribuídos aleatoriamente no cristal. Por outro lado, para semicondutores fortemente dopados e compensados, a elevada concentração de impurezas ionizadas cria caudas nas bandas de energia as quais são envolvidas nas transições eletrônicas [86]. Em CZTS, a fotoluminescência tem sido interpretada com base na recombinação de DAP ou em recombinações de portadores de carga que envolvem caudas da densidade de estados das bandas de valência e/ou de condução, dentro do hiato, e que são criadas pelas flutuações de potencial [9].

Pares dadores-aceitadores (DAP)

As recombinações que envolvem DAP observam-se em semicondutores com nível de dopagem baixa. No caso onde dadores e aceitadores superficiais estão envolvidos na recombinação DAP existe um fraco acoplamento da rede. Experimentalmente, para as transições DAP verifica-se normalmente um desvio da posição do máximo da intensidade para maiores energias tanto com o aumento da potência de excitação (da ordem de alguns meV/década) como da temperatura [87].

Flutuações de potencial

Um semicondutor diz-se fortemente dopado quando um defeito interage com os defeitos vizinhos de tal forma que a distância média entre eles é menor do que o raio de Bohr (a_B) de um estado ligado a esse tipo de defeito. Num semicondutor tipo p, como é o caso do CZTS, a concentração de aceitadores (N_a) é maior que a concentração de dadores (N_d). No caso em que $m_h^* \gg m_e^*$, o raio de Bohr para os estados ligados a dadores pode ser consideravelmente maior do que para estados ligados a aceitadores. Neste caso, a condição de forte dopagem pode ser satisfeita por dadores, $N_d a_e^3 \gg 1$, mas não necessariamente por aceitadores, $N_a a_h^3 < 1$ [86]. Em consequência desta interação, a qual varia ao longo do semicondutor, ocorre uma perturbação local nos extremos das BV e BC, que se traduz pelo aparecimento de caudas da densidade de estados que penetram dentro do hiato [9]. Assim, em semicondutores fortemente dopados o estado de um eletrão não é governado apenas pelo campo de um único defeito, mas sim pelo campo criado pelos defeitos carregados e pelas cargas presentes no semicondutor. Consequentemente há um alargamento dos níveis de uma dada impureza, isto é, existe a formação de bandas de impurezas e a densidade de estados pode apresentar um máximo local dentro do hiato [86]. Uma consequência da relação anterior entre as massas efetivas do eletrão e do buraco é que os poços de potencial que ocorrem na banda de valência conseguem localizar buracos enquanto que normalmente os poços para a banda de condução não localizam eletrões. Assim a cauda da densidade de estados da BV influencia a luminescência dos semicondutores contrariamente ao que se sucede com a cauda da banda de condução.

O potencial de Coulomb criado por cada impureza é blindado por portadores de cargas livres [9]. Um aglomerado aleatório de dadores dá origem localmente a um poço de potencial na banda de condução, o qual apresenta um raio de blindagem (r_0) dado por:

$$r_0 = \left(\frac{\pi}{3}\right)^{1/6} \cdot \left(\frac{a_e}{4n^{1/3}}\right)^{1/2}, \quad (2.20)$$

onde a_e representa o raio de Bohr de um estado dador, n a densidade de eletrões livres na BC. O valor quadrático médio da profundidade do poço de potencial criado por esta distribuição aleatória de impurezas, pode ser descrito pela seguinte equação:

$$\gamma = \sqrt{2\pi} \cdot \frac{e^2}{\epsilon r_0} \cdot \sqrt{r_0^3 N_d}, \quad (2.21)$$

onde ε é a permitividade dielétrica do semiconductor e N_d representa a concentração de dadores. Consequentemente, um aumento do nível de compensação faz com que haja uma diminuição da densidade de portadores de cargas livres com um aumento dos parâmetros r_0 e γ [9].

A figura 2.15 a) representa as diferentes transições que podem ocorrer nos semicondutores fortemente dopados, considerando o modelo de flutuações de potencial. Neste tipo de semicondutores, a luminescência pode corresponder a transições banda-banda (BB), banda-*tail* (BT), banda-impureza (BI), *tail*-impureza (TI) e *tail*-*tail* (TT). Normalmente em semicondutores tipo-p fortemente dopados e degenerados as emissões são atribuídas principalmente às transições BB, BT e BI. As transições BT e BI são mais visíveis a baixas temperaturas, enquanto as transições BB manifestam-se principalmente para maiores temperaturas e potências de excitação. Por outro lado, semicondutores fortemente dopados, compensados e degenerados, as transições TT e TI podem igualmente ser observadas. Na figura 2.15 b) é ilustrada a recombinação radiativa entre um eletrão perto do quasi-nível de Fermi e um buraco capturado pelos estados localizados em níveis aceitadores (transição BI) e a recombinação de um eletrão capturado num estado localizado na cauda da BC e um buraco localizado num aceitador vizinho (transição TI). As transições BI e TI condicionam mais o espectro de luminescência a mais baixas energias, comparativamente às recombinações entre bandas (BB, BT e TT) [86].

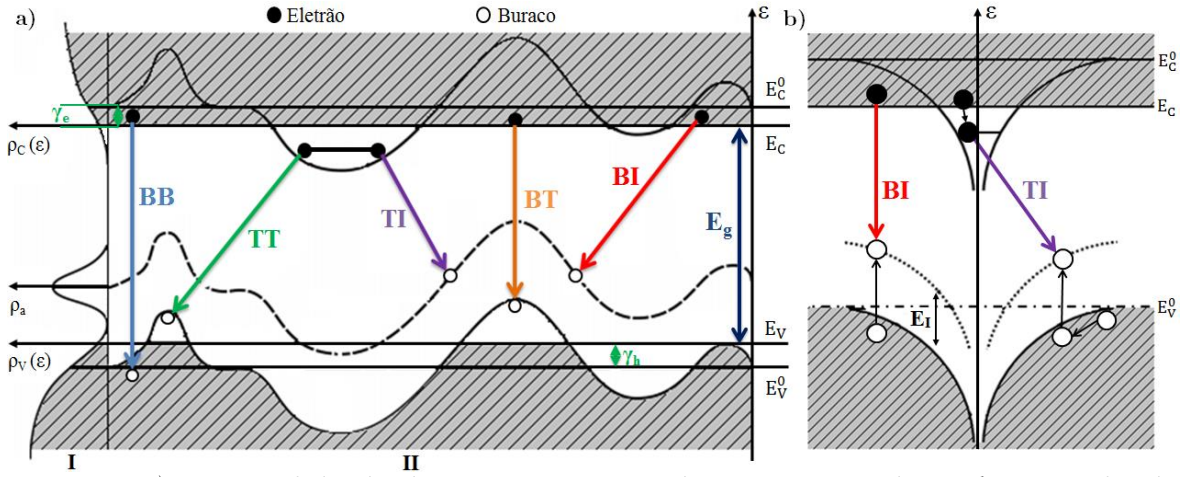


Figura 2.15: a) Diagrama de bandas de energia e transições radiativas em semicondutores fortemente dopado. I) densidade de estados; II) diagrama de bandas de energia. b) Diagrama de bandas de energia na região de um aglomerado dador. E_C e E_V são os níveis de percolação dos eletrões e buracos, respetivamente; E_C^0 e E_V^0 correspondem aos limites das BC e BV de um semiconductor não dopado, respetivamente, e E_I corresponde à energia de ionização de um nível aceitador. Adaptado de [86].

Transições Banda-Impureza

No caso de transições BI, o máximo da luminescência desloca-se para menores energias com o aumento da temperatura e para maiores energias com o aumento da potência de excitação. A intensidade da emissão na região de menores energias ($h\nu$) é dada pela equação [86]:

$$I(h\nu) \propto \frac{1}{\gamma} \exp \left[-\frac{(E_g - E_I - h\nu)^2}{2\gamma^2} \right], \quad (2.22)$$

onde E_I é a energia de ionização do nível aceitador. Esta equação segue a densidade de estados da cauda da banda de valência, dada por [88]:

$$\rho_V(\varepsilon) = \frac{N_A}{\sqrt{2\pi}\gamma} \exp \left[-\frac{(\varepsilon - E_I)^2}{2\gamma^2} \right], \quad (2.23)$$

Onde $\varepsilon = E_h - E_V$ em que E_h é a energia do buraco, E_g está relacionada com a banda de energias proibidas do semiconductor não dopado, $E_g^0 = E_C^0 - E_V^0$, através de $E_g = E_g^0 - \gamma_e - \gamma_h - \Delta E$, onde $\gamma_e = E_C^0 - E_C$ e $\gamma_h = E_V - E_V^0$. Os parâmetros γ_e e γ_h correspondem ao valor quadrático médio das flutuações de potencial na banda de condução e de valência, respetivamente, enquanto ΔE descreve o estreitamento da densidade de portadores do hiato [9, 86].

Transição Banda-Banda

No caso da recombinação radiativa de um eletrão e um buraco localizados nas bandas de condução e valência, respetivamente, a intensidade da luminescência para a região de mais baixas energias é dada por:

$$I(h\nu) \propto \exp \left[-\frac{(E_g^0 - h\nu)^2}{2\gamma^2} \right], \quad (2.24)$$

que segue a densidade de estados $\rho_V(\epsilon)$ [86].

Transição Banda-Tail

A intensidade da luminescência para a região de mais baixas energias da banda de emissão, para a recombinação radiativa de um eletrão localizado na banda de condução e um buraco localizado na cauda da banda de valência depende da densidade de estados considerada. Se esta densidade for descrita por [89]:

$$\rho_V(\epsilon) = \rho(0) \exp \left[-\frac{(\epsilon - E_i)^2}{2\gamma^2} \right], \quad (2.25)$$

onde $\rho(0)$ corresponde ao valor da densidade de estados para quando o parâmetro $\epsilon - E_i$ é nulo. A intensidade da luminescência é dada por:

$$I(h\nu) \propto \left(\frac{\gamma^2}{E_g - h\nu} \right)^{3/2} \exp \left[-\frac{(E_g - h\nu)^2}{2\gamma^2} \right] \quad (2.26)$$

Por outro lado, se a densidade de estados para esta transição for descrita por:

$$\rho_V(\epsilon) = \rho(0) \exp \left[-\frac{(\epsilon - E_i)}{\gamma_0} \right], \quad (2.27)$$

onde γ_0 corresponde ao valor quadrático médio das flutuações de potencial da banda de valência no equilíbrio. A intensidade da luminescência para a região de mais baixas energias a temperaturas moderadas ($kT < \gamma_0$) é dada por:

$$I(h\nu) \propto B\gamma^{3/2} \exp \left[-\frac{(E_g - h\nu)}{\gamma} \right], \quad (2.27)$$

Transições Tail-Impureza

O número de estados localizados nas caudas da banda de condução é bastante menor do que N_d pelo que no caso de um semiconductor tipo p ($N_a > N_d$), junto de cada aglomerado dador, existem muitos aceitadores. Devido à distorção das bandas perto de um aglomerado dador e ao facto da posição dos níveis aceitadores seguir as flutuações de potencial na banda de valência, a separação entre os aglomerados dadores e os aceitadores pode variar bastante influenciando a energia dos buracos. Assim, a baixas temperaturas os buracos ocupam os estados aceitadores que estão mais distanciados do aglomerado dador, reduzindo a probabilidade de recombinação. Esta probabilidade é descrita pela seguinte equação [86]:

$$v(r, z) = v_0 \exp \left[-\frac{2rz}{a_e} \right], \quad (2.28)$$

onde v_0 é uma constante e z corresponde ao número de dadores presentes no aglomerado. A intensidade da luminescência para a recombinação de um eletrão localizado num aglomerado dador (o qual cria um poço de potencial na banda de condução) e um buraco localizado no nível de impurezas aceitadores é dada por [86].

$$I(h\nu) \propto \exp \left[-\frac{2rz}{a_e} - \frac{e^2 z}{h\nu \cdot rT} - \sqrt{\frac{E_C^0 - F_n}{\gamma_0}} \right], \quad (2.29)$$

onde e é a carga do eletrão, F_n é o quasi-nível de Fermi para os eletrões. A dependência na temperatura do máximo de intensidade é dada pela equação [86]:

$$E_{\max}^1 = E_g^0 - E_I - \gamma_e - T \ln\left(\frac{N_c}{n}\right) + 2\sqrt{T^2 \ln\left(\frac{N_c}{n}\right) + kT\gamma_e},$$

em que T e n correspondem à temperatura e à concentrações de eletrões na BC, respetivamente. Para as transições TI, o máximo da luminescência na dependência na potência de excitação desloca-se para maiores energias, enquanto para a dependência na temperatura este máximo evidencia um comportamento complexo e que depende da potência de excitação [86, 90]. Para esta discussão, pode-se desprezar a possível libertação de buracos a partir dos níveis aceitadores devido ao valor elevado da energia de ligação do buraco a estes níveis. Para temperaturas muito baixas, o aumento da temperatura resulta no deslocamento para maiores energias. O efeito da continuação do aumento da temperatura depende da potência de excitação. Para potências de excitação baixas, o aumento da temperatura resulta no deslocamento de E_{\max}^1 para menores energias devido à libertação de eletrões dos níveis de energia dos aglomerados dadores mais superficiais, resultando num abaixamento do quasi-nível de Fermi. Por outro lado, sob altas potências de excitação quase todos os aglomerados dadores estão preenchidos com eletrões e o aumento da temperatura irá permitir que os buracos se aproximem dos aglomerados de dadores mais superficiais o que faz E_{\max}^1 aumentar. Por último, na gama de temperaturas mais elevadas, pode ocorrer igualmente a libertação de buracos a partir dos estados aceitadores para a BV o que contribui para a diminuição da intensidade da PL medida experimentalmente. Nesta última gama de temperaturas, pode ocorrer um segundo máximo de intensidade devido ao facto de a contribuição relativa dos aglomerados mais superficiais ser maior o que pode provocar um máximo para maiores energias. Os buracos podem-se aproximar mais facilmente destes aglomerados de dadores mais superficiais. A dependência na temperatura deste máximo é descrita pela seguinte equação [86]:

$$E_{\max}^2 = E_g^0 - E_I - \gamma_e + 2\sqrt{kT\gamma_e}, \quad (2.31)$$

Para potências de excitação suficientemente altas, estes dois máximos são indistinguíveis.

Eletroluminescência

A eletroluminescência (*EL*, em inglês *electroluminescence*) é um fenómeno em que se observa luminescência a partir de uma dada amostra como resultado da aplicação de uma diferença de potencial na célula solar [91]. Analogamente à PL, os espetros obtidos por EL permitem o estudo das transições radiativas. No entanto, nestes dois fenómenos a injeção de portadores na BC difere bastante. Na EL a aplicação de uma diferença de potencial na célula solar promove alterações na zona de depleção da junção pn. Quando polarizada diretamente, tensão positiva no lado p e negativa no lado n, a altura e a largura da barreira de potencial diminui e consequentemente, existe uma diminuição do campo elétrico na zona de depleção. Naturalmente existe a difusão de buracos a partir da região p através da zona de depleção para a região n, e similarmente os eletrões em sentido contrário. Ambos os fluxos de carga criam uma corrente elétrica que vai injetar portadores maioritários dando origem à emissão de radiação [92].

Até ao momento nenhum grupo de investigação realizou eletroluminescência em células solares de filmes finos de CZTS.

2.6. Estado da arte

A sintetização dos filmes de CZTS pode ser feita através de várias técnicas. O tamanho de grão dos filmes finos de CZTS depende das condições de crescimento bem como da técnica utilizada para o seu crescimento. A figura 2.16 apresenta o tamanho de grão de vários filmes finos de CZTS crescidos por diversos métodos, nomeadamente por evaporação por feixes de eletrões, pulverização catódica DC e pelo método de sol-gel. Ambos os filmes apresentam uma espessura semelhante, no entanto o tamanho de cristais são muito diferentes. Por exemplo, filmes crescidos pelo método de sol-gel são constituídos por muitos aglomerados de cristais de CZTS pequenos. Por outro lado, cristais de maiores tamanhos são observados em filmes de CZTS depositados por evaporação por feixes de eletrões. O tamanho de grão do CZTS influencia a eficiência de conversão das células solares, porque a presença de muitas fronteiras de grão dificulta a passagem dos portadores de carga ao longo da camada absorvente em direção aos contactos elétricos da célula solar. Por esta

razão cristais de CZTS de grande tamanho são desejados para a formação de células solares de alta eficiência.

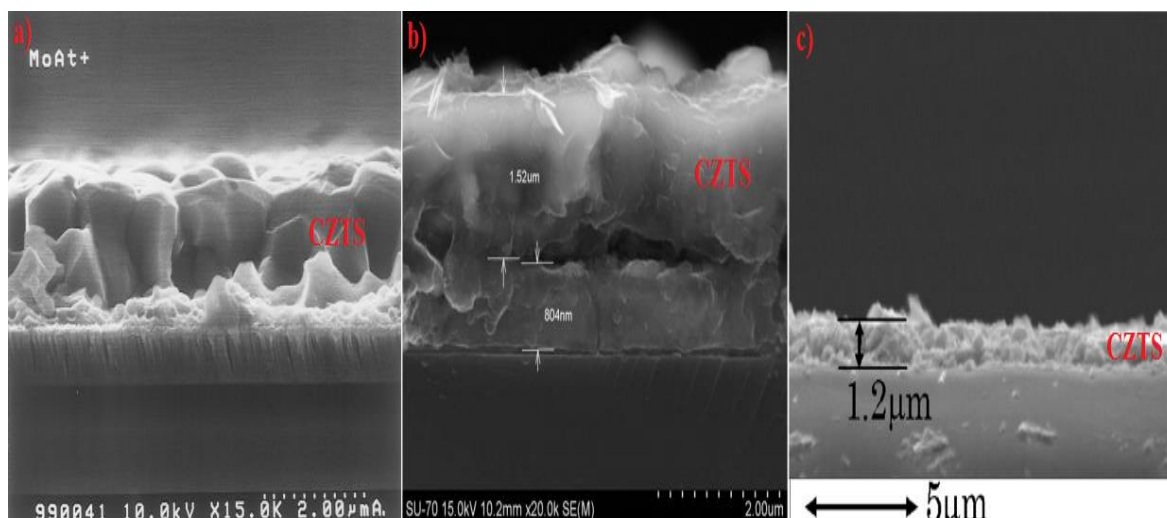


Figura 2.16: Micrografia de secção transversal de um filme fino de CZTS crescidos por: a) evaporação por feixes de elétrons; b) pulverização catódica DC; c) método de sol-gel. Adaptado de [28], [93] e [29].

A estrutura de bandas de energia do CZTS revela um hiato direto no ponto Γ da primeira zona de Brillouin [94]. Vários grupos de investigação têm apontado para uma energia de hiato próxima de 1,5 eV. Este valor é considerado próximo do ideal para a camada absorvente de células solares. A tabela 2.2 apresenta a energia de hiato do CZTS a partir de diferentes cálculos teóricos e resultados experimentais.

Tabela 2.2: Energia de hiato do CZTS a partir de diferentes cálculos teóricos e resultados experimentais.

	Kesterite	Estanhite	PMCA	
Método	E_g (eV)	E_g (eV)	E_g (eV)	Referência
HSE06 (GGA)	1,50 (0,09)	1,38 (-0,3)	1,35 (-0,06)	[14]
HSE (PBE)	1,487 (0,096)	1,295 (0,07)	-	[16]
Experimental	1,45-1,519	-	-	[17, 95-97]
	1,43 (T_{amb})			[95]

O CZTS é constituído por elementos eletronicamente semelhantes. O Cu e o Zn são vizinhos na tabela periódica e os cátions Cu^+ e Zn^{2+} têm o mesmo número de elétrons (28) [98]. As fases kesterite, estanhite e PMCA diferem exatamente no ordenamento destes cátions, para além disso têm uma diferença de energia de formação muito pequena (3 meV/átomo). Khare *et al.* [20] simulou, a partir dos parâmetros de rede, os difratogramas das três estruturas do CZTS. A partir desses difratogramas (ver figura 2.17 a)) é perceptível a dificuldade em diferenciar as diferentes estruturas do CZTS recorrendo unicamente à análise de DRX. No entanto, observam-se dois máximos de difração que possibilitam diferenciar as estruturas kesterite e estanhite, uma vez que as intensidades relativas destes máximos de difração surgem invertidas de uma estrutura relativamente à outra. Por outro lado, Fernandes *et al.* [98] também observaram dificuldades em diferenciar os máximos de difração correspondentes às fases de CZTS, ZnS e CTS. A dificuldade prende-se ao facto de diversos máximos de difração destas três fases surgirem para valores de 2θ muito pequenas na ordem de 0,002-0,27°, como se visualiza na figura 2.17 b). Um estudo mais pormenorizado sobre as diferenças entre os máximos de difração das fases de CZTS, ZnS e CTS pode ser visualizado na referência [98]. A DRX não apresenta resolução suficiente para diferenciar estes pequenos desvios dos máximos de difração, contrariamente à difração de neutrões que permite distinguir as diferentes estruturas do CZTS e as fases secundárias. No entanto, esta é uma técnica cara e pouco acessível. Alternativamente utiliza-se a espectroscopia Raman para complementar a análise estrutural do CZTS.

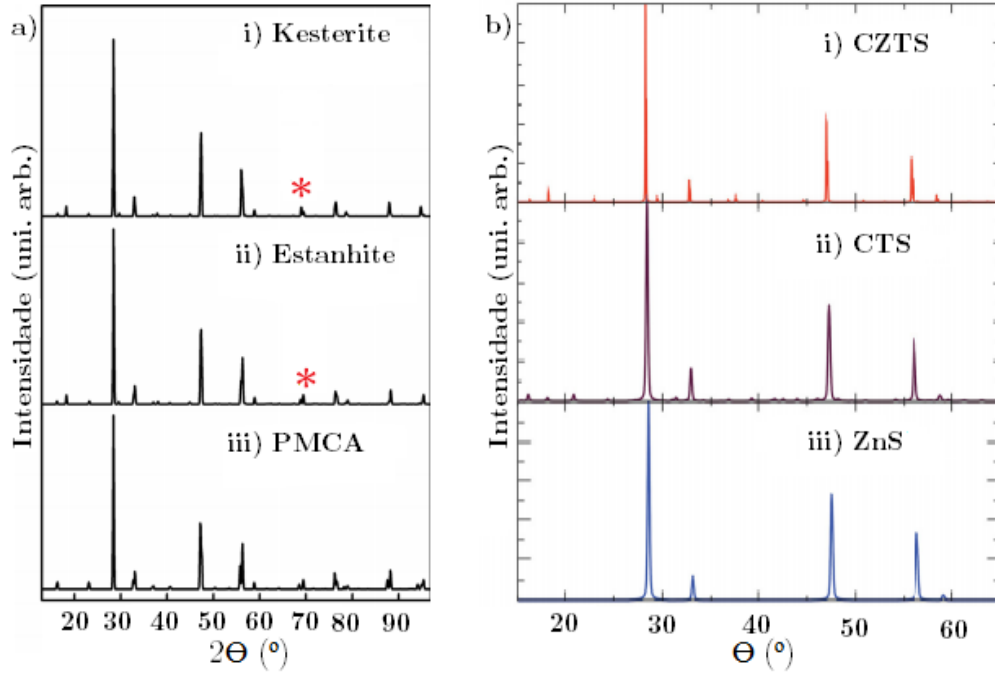


Figura 2.17: Simulações de difratogramas de DRX em a) para o CZTS com a estrutura i) kesterite, ii) estanhite e iii) PMCA e em b) para o i) CZTS, ii) CTS e iii) ZnS. As estrelas (cor vermelha) representam os máximos de difração que possibilitam diferenciar as estruturas kesterite e estanhite. Adaptado de [17] e [100].

A espectroscopia Raman possibilita a informação dos diversos modos de vibração correspondentes ao CZTS. A figura 2.18 apresenta um espectro de Raman característico de uma amostra de CZTS, o qual é dominado por modos de vibração com frequências $\sim 287\text{-}289\text{ cm}^{-1}$, $338\text{-}339\text{ cm}^{-1}$. Adicionalmente observam-se máximos de intensidade consideravelmente menores para frequências de $\sim 252\text{-}257\text{ cm}^{-1}$, $351\text{-}354\text{ cm}^{-1}$ e $368\text{-}374\text{ cm}^{-1}$. De acordo com Khare *et al* [20], os fonões na gama de frequências $50\text{-}160\text{ cm}^{-1}$ envolvem essencialmente a vibração dos três cátions metálicos (Cu, Zn, Sn) com uma pequena contribuição dos ânions S. Quanto às frequências compreendidas entre $250\text{-}300\text{ cm}^{-1}$, envolvem vibrações de cátions Zn e ânions S com uma pequena contribuição de cátions Cu. Na gama de frequências de $310\text{-}340\text{ cm}^{-1}$, os fonões provêm essencialmente da vibração dos ânions S, enquanto os fonões correspondentes à gama $340\text{-}370\text{ cm}^{-1}$ correspondem à vibração de cátions Sn e ânions S. O modo de vibração para a frequência de $338\text{-}339\text{ cm}^{-1}$, corresponde ao modo A para a estrutura kesterite, e aos modos A_1 e A_2 para as estruturas estanhite e da PMCA [19, 20]. Como mencionado na seção 2.1, várias fases secundárias podem-se formar durante o crescimento da camada de CZTS. A espectroscopia de Raman, juntamente com a difração de raios-X, é determinante na identificação destas fases. Por esta razão, é importante identificar os diferentes modos vibracionais das possíveis fases secundárias. A tabela 2.3 apresenta estes modos para as fases secundárias mais comuns em amostras de CZTS.

Tabela 2.3: Frequências dos vários modos de vibração correspondentes às possíveis fases secundárias presentes nas amostras de CZTS.

Fase	Modos de simetria (cm^{-1})	Referências
CTS tetragonal (I-42m)	297, 336-337, 351-352	[99, 101]
CTS cúbico (F-43m)	267, 303, 355-356	
CTS ortorrômbico (Pmn21)	318, 295, 348	
ZnS cúbica	275, 352	[99, 102]
SnS	160-163, 189-190, 219-220	[93, 99, 103]
SnS ₂	215, 312-315	
Sn ₂ S ₃	32, 60, 304-307	
Cu _{2-x} S	264, 475	[99, 101]
MoS ₂	288, 383-384, 408-413	[99, 104, 105]

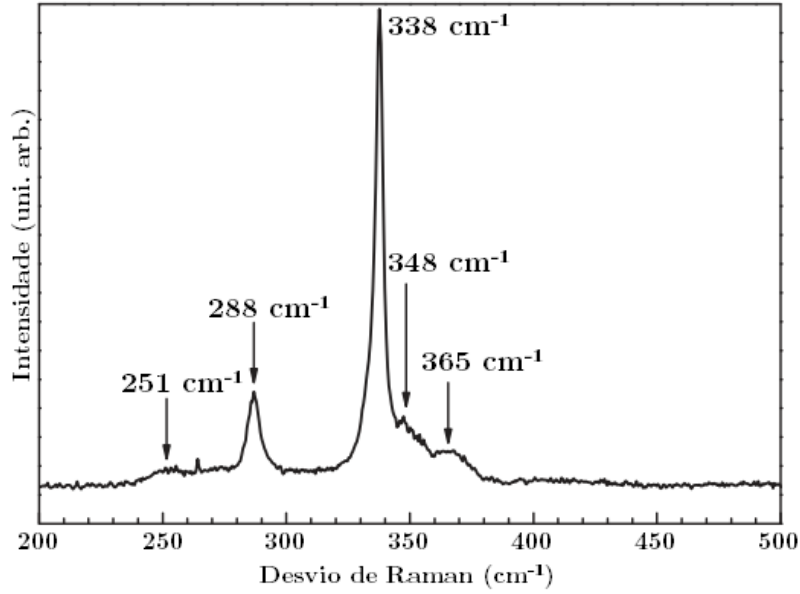


Figura 2.18: Espectro de Raman característico de uma amostra de CZTS a 300 K. Adaptado de [9].

Nos últimos anos, vários grupos de investigação têm-se dedicado a explicar os fenómenos óticos presentes nas amostras de CZTS. Na maioria dos trabalhos observou-se uma banda de emissão centrada a $\sim 1,2$ eV [9, 16, 106] ou a $\sim 1,3$ eV [12, 95, 107]. O primeiro estudo da fotoluminescência em filmes finos de CZTS foi realizado por Tanaka *et al.* [12] em duas amostras, uma pobre em S e outra estequiométrica. Ambos os espectros de emissão apresentam uma única banda larga e assimétrica. A origem das transições da emissão foi atribuída à recombinação DAP. Recentemente Mendis *et al.* [108] observou uma banda larga a $\sim 1,37$ eV com um ombro a $\sim 1,55$ eV, a emissão foi novamente atribuída a uma recombinação envolvendo DAP, com energias de ionização de 13 meV e 185 meV para um nível dador e aceitador, respetivamente.

Recorrendo à literatura disponível observa-se que, atualmente, os grupos de investigação aplicam o modelo das flutuações de potencial para descreverem os fenómenos óticos presentes em filmes finos de CZTS [9, 16, 106, 107, 109, 110]. O modelo de flutuações de potencial em CZTS foi inicialmente apresentado por Altosaar *et al.* [107] em pós de cristais únicos. Os resultados de fotoluminescência em amostras de CZTS mostram uma emissão larga e assimétrica, como se observa na figura 2.19.

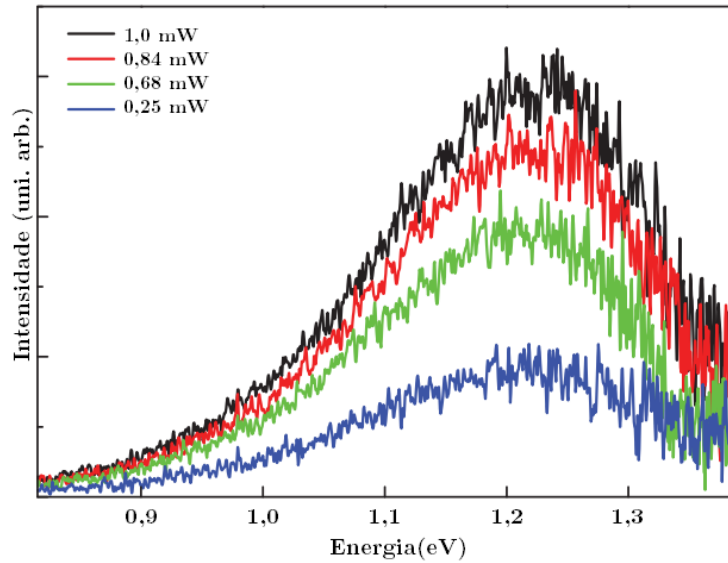


Figura 2.19: Espectros de fotoluminescência medidos a 5 K, de um filme fino de CZTS, pobre em Cu e rico em Zn, para diferentes potências de excitação. A excitação foi realizada pela linha 488 nm do laser de Ar⁺. Adaptado de [9].

Leitão *et al.* [9] verificaram uma banda de emissão centrada a $1,24 \pm 0,01$ eV, apresentando um deslocamento para maiores energias com o aumento da potência de excitação, cerca de 23,5 meV/década. O ajuste da intensidade na dependência na potência à lei da potência mostrou um comportamento sublinear com $k = 0,99$, e com a variação da temperatura, de 5 a 160 K, verifica-se um desvio para menores energias, -24 meV. O comportamento observado é oposto ao verificado em recombinções DAP. Contrariamente, o modelo de flutuações de potencial descreve o comportamento observado em ambas as dependências, na temperatura e na potência de excitação. Os autores deste trabalho, estimaram uma energia do nível aceitador numa gama de 29-40 meV e uma profundidade das flutuações de potencial na banda de valência de 172 ± 2 meV. Neste trabalho, Leitão *et al.* [9] propôs um modelo de recombinação radiativa entre um eletrão na banda de condução e um buraco ligado a um nível aceitador, influenciado pelas flutuações de potencial do topo da banda de valência. Posteriormente, Levchenko *et al.* [109] observaram uma banda de emissão centrada a -1,29 eV atribuída a uma transição do tipo livre-ligado com uma energia de ionização do defeito de 140 meV. Esta transição foi atribuída ao defeito aceitador Cu_{Zn} . Anteriormente, Grossberg *et al.* [111] observaram um espectro de fotoluminescência constituído por duas bandas centradas, com alguma assimetria, a -1,27 eV e -1,35 eV. O aumento da potência de excitação proporciona um deslocamento para o azul, 15 meV por década, e energias de ativação térmicas de 289 ± 7 meV e 277 ± 6 meV para a primeira e segunda banda, respetivamente. A origem da emissão foi atribuída a uma recombinação tipo BI, envolvendo um estado aceitador suficientemente profundo, uma vez que as caudas da banda de valência são pouco profundas, cerca de $\gamma = 11$ meV. Paralelamente, Romero *et al.* [106] observaram que em condições pobres em Cu, a luminescência é semelhante entre os materiais de CZTS e CIGS, uma vez que os seus defeitos intrínsecos são semelhantes. Estes defeitos são caracterizados por elevadas densidades de estados aceitadores e dadores, proporcionando elevadas compensações e flutuações de potencial. O espectro observado é dominado por transições BT a baixa temperatura e baixa densidade de excitação e transições BB com o aumento da temperatura ou da densidade de excitação. Recentemente, Grossberg *et al.* [110] obtiveram um espectro de luminescência com duas bandas a -1,39 eV e -1,53 eV, que foram atribuídas a recombinções BT e BB, respetivamente. As transições BT somente se tornam visíveis a altas temperaturas e a altas taxas de excitação.

Capítulo 3 – Procedimento Experimental

3.1. Preparação das amostras

Neste capítulo damos ênfase à fabricação das células solares baseadas em CZTS. Na figura 3.1 apresentam-se as diversas etapas e técnicas utilizadas. Nas secções seguintes são descritos os vários passos e as condições dos diversos processos.

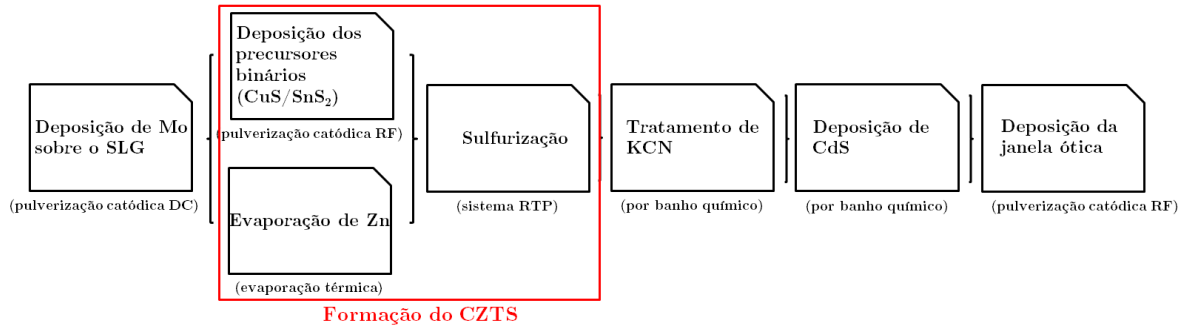


Figura 3.1: Esquema das diversas etapas e técnicas utilizadas na fabricação das células solares.

Deposição dos precursores binários (SnS₂ e CuS) e Zn

A deposição dos precursores binários e de Zn foi realizada sobre a camada de Mo depositada anteriormente sobre o vidro (método descrito na referência [112]). Para estas deposições utilizou-se um sistema híbrido o qual permite utilizar duas técnicas de PVD, evaporação térmica (Zn) e pulverização catódica RF (SnS₂ e CuS). A deposição das estruturas precursoras ocorre em vácuo com uma pressão base de 4×10^{-4} mbar e sob uma atmosfera de argon (Ar) + 10% hidrogénio (H₂). A distância entre o alvo e o substrato era de 10 cm. O procedimento de deposição das estruturas precursoras consiste na deposição de oito períodos em que cada um é constituído por três camadas diferentes de Zn, SnS₂ e CuS. A figura 3.2 apresenta as várias camadas que constituem as células solares de CZTS.

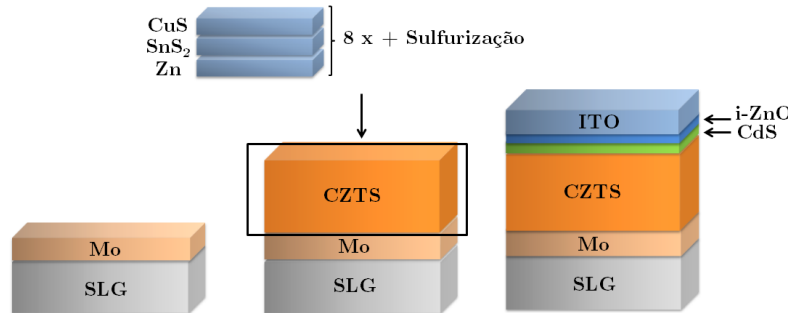


Figura 3.2: Esquema da fabricação da célula solar baseada em CZTS.

Composição das estruturas precursoras

Através do procedimento experimental descrito na secção anterior, fizeram-se três deposições diferentes das estruturas precursoras que posteriormente estiveram na origem das seis amostras estudadas, as quais são diferentes devido à variação das condições de sulfurização. Antes deste processo, as estruturas precursoras foram sujeitas a uma análise química por EDS. Na tabela 3.1 apresentam-se as razões das concentrações atómicas medidas por EDS para cada deposição das estruturas precursoras. Nesta tabela é igualmente apresentada a associação entre estas estruturas precursoras e as amostras estudadas neste trabalho e que serão descritas com mais detalhe na figura 3.3. A designação das amostras advém das condições de sulfurização a que as mesmas foram sujeitas: TAAAtBmCC, em que AAA representa a temperatura de sulfurização (em K), B é o tempo de sulfurização (em min) e CC é a massa de enxofre evaporada (em mg).

Tabela 3.1: Razão entre concentrações atômicas das camadas precursoras associadas em cada amostra, a partir da análise de EDS. A estequiometria da liga quaternária é igualmente indicada para efeitos de comparação.

	Estrutura precursora	[Cu]/[Zn]	[Cu]/[Sn]	[Zn]/[Sn]	[Cu]/([Zn]+[Sn])
Estequiometria	-	2	2	1	1
T530t2m10	P271212	1,83	2,11	1,16	0,98
T550t1m10					
T530t1m20	P140113	2,40	2,51	1,04	1,23
T530t2m20					
T550t1m20	P040113	2,99	2,69	0,90	1,42
T550t2m20					

A análise química mostra que as estruturas precursoras apresentam uma composição rica em Cu e pobre em Zn, com a exceção da estrutura precursora P271212. Os valores apresentados não verificam a composição inicialmente observada por Katagiri *et al.* [113] nas células de eficiência de conversão mais elevada. No entanto estas concentrações podem variar após a sulfurização das estruturas precursoras, pois poderá haver difusão de Zn e Cu durante o processo de sulfurização e a formação de fases secundárias com a consequente diminuição de um ou mais constituintes na camada de CZTS final. As diferenças entre as razões das concentrações atômicas nas estruturas precursoras e na camada absorvente após a sulfurização serão discutidos posteriormente na secção 4.2.

Sulfurização

Para a sulfurização das amostras utilizou-se o sistema RTP, descrito na secção 2.5.1. Como mencionado anteriormente, as nossas amostras variam nas condições de sulfurização da camada absorvente: temperatura, tempo de sulfurização e massa de enxofre evaporado. A figura 3.3 representa os diversos perfis de sulfurização utilizados neste trabalho. As lâmpadas de halogéneo permitem uma taxa de aquecimento de aproximadamente 0,2 °C/s até atingir a temperatura desejada, 530 °C ou 550 °C. A amostra mantém-se neste patamar durante dois intervalos de tempo (t_s), 1 ou 2 minutos, seguido de uma taxa de arrefecimento de 5 °C/s até atingir a temperatura de 50 °C. Após 6 minutos neste patamar a amostra arrefece naturalmente até à temperatura ambiente. Todo o processo é realizado sob uma atmosfera de $N_2 + 5\% H_2$. O diagrama na figura 3.3 apresenta as várias combinações dos parâmetros (temperatura, tempo e massa de enxofre) utilizados no processo de sulfurização nas diversas amostras.

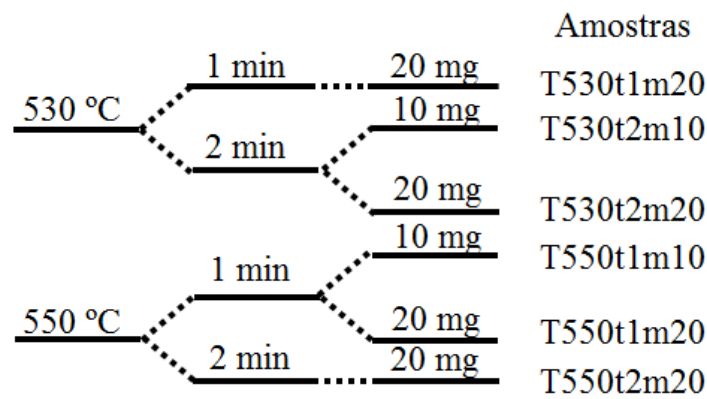


Figura 3.3: Diagrama das várias combinações dos parâmetros de sulfurização para as diferentes amostras estudadas.

Deposição de CdS

Antes da deposição da camada de CdS, as amostras foram sujeitas a um tratamento com cianeto de potássio (KCN, em inglês *potassium cyanide*), de forma a remover as fases secundárias ($Cu_{2-x}S$)

obtidas em filmes com excesso de Cu. Para a deposição de CdS utilizou-se uma solução de acetado de cádmio (0,03 M), thioreia (0,6 M) e hidróxido de amônia (7,14 M). A evolução da reação foi monitorizada, qualitativamente, através da mudança de cor do banho químico. Com o passar do tempo, a solução passou de uma solução transparente para uma solução com tonalidade amarela.

Deposição da janela ótica

Após se formar a junção pn depositou-se uma camada de i-ZnO e uma camada de ITO, designadas de janela ótica. Ambas as camadas foram depositadas através de pulverização catódica RF, num sistema designado por PVD 75. O PVD 75 incorpora um cristal que permite o cálculo da espessura das camadas de i-ZnO e ITO. Obteve-se uma espessura de 60 nm, para a camada de i-ZnO e 230 nm de ITO, e uma resistência da interface i-ZnO/ITO de 50 Ω . Finalizada a deposição diminui-se a potência numa taxa de 0,5 Ws⁻¹.

3.2. Procedimentos experimentais

De seguida apresentamos o procedimento experimental nas diversas técnicas utilizadas para a caracterização morfológica, estrutural e ótica das amostras em estudo.

Difração de raios-X

Os difratogramas foram medidos num difratómetro *Philips X'Pert*, modelo *MPD*. O registo foi realizado através de um varrimento contínuo em 2θ entre 5,0131° a 89,1331°, com um passo de 0,04°, num tempo de 50,15 s. Utilizou-se um ânodo de cobre operando a uma corrente de 40 mA e uma tensão de 55 kV, de forma a incidir uma radiação monocromática da linha K_{α} ($\lambda_{\alpha} = 1,540598$ Å). Para a indexação dos difratogramas recorreu-se aos ficheiros publicados pelo *JCPDS*.

SEM e EDS

As micrografias das secções transversais das amostras em estudo foram obtidas por um microscópio eletrónico de varrimento *Hitachi*, modelo *SU-70*, com sistema de dispersão de raios-X *Bruker*, modelo *QUANTAX 400*. Nas micrografias da secção transversal utilizou-se uma tensão de aceleração de 4,0 kV.

Espetroscopia Raman

As medidas de espectroscopia Raman foram obtidas através de um espectrómetro *LabRaman Horiba*, *HR800 UV*, à temperatura ambiente. As amostras foram excitadas com um laser de estado sólido com um comprimento de onda de 532 nm. Todos os espectros foram posteriormente calibrados com base na medição do fonão TO a partir de uma amostra de silício cristalino padrão.

Eletroluminescência

Para a realização da eletroluminescência na amostra T550t1m20 foi necessário a criação de um dispositivo de forma a fazermos as ligações e manter a amostra o mais estável possível. A base do dispositivo é formada por um pedaço de teflon, onde posteriormente fios de cobre são colados para se formar os contactos da célula. A amostra é colocada no dispositivo através de fita de carbono, do mesmo modo o dispositivo é colado no suporte. Finalmente as ligações e os contactos são formados, através de tinta de prata. É de notar que para a ligação do contacto posterior removeu-se com uma agulha metálica as diversas camadas precedentes à camada de Mo: janela ótica, CdS e CZTS. A figura 3.4 representa o suporte e o dispositivo construído para as medidas de EL na amostra T550t1m20.

A amostra foi colocada dentro do crióstato de fluxo descrito para a fotoluminescência (descrito posteriormente) e o arrefecimento foi feito com azoto líquido para a temperatura de 70 K. É de notar que o arrefecimento da amostra foi realizado de forma muito lenta para evitar a interrupção das ligações elétricas à amostra. Através de uma fonte de tensão *Keithley* modelo *2601A*, foi possível aplicar uma tensão na gama de 1 μ V a 500 mV. A montagem experimental utilizada nestas

medidas foi semelhante à utilizada para a fotoluminescência. A única diferença residiu na excitação da amostra uma vez que o laser foi substituído pela fonte de tensão ligada à amostra tal como discutido.

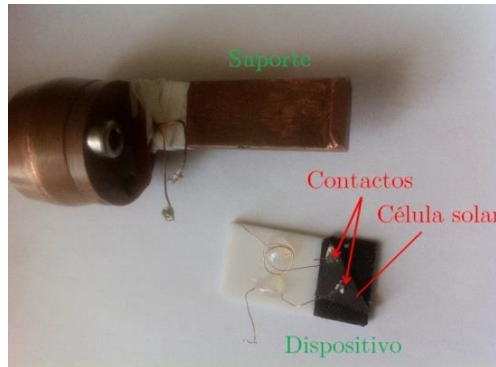


Figura 3.4: Dispositivo experimental para a medição de eletroluminescência.

Fotoluminescência

Para a caracterização ótica das amostras recorreu-se a um espectrómetro de transformada de Fourier, *Bruker*, modelo *IFS 66v*, equipado com um detetor de germânio arrefecido com azoto líquido.

As amostras foram colocadas dentro de um crióstato de fluxo de hélio líquido. De modo a permitir o arrefecimento das amostras a $\sim 5\text{K}$ utilizou-se uma linha de transferência da *Oxford Instruments*, modelo *LLT300/13*, para ligar ao reservatório de hélio líquido. Para a caracterização ótica em função da temperatura, aqueceu-se um filamento resistivo existente no crióstato. Desta forma é possível fazer um estudo na gama 4-300 K. Como fonte de excitação utilizou-se um laser de Ar^+ , modelo *2080*, com um comprimento de onda de 514,5 nm ou 457,9 nm. O laser foi focado na amostra através de uma lente de distância focal de 17 cm e a área da mancha na superfície da amostra foi variada de forma a otimizar a intensidade da emissão. Durante a realização experimental, recorreu-se à utilização de 3 filtros de forma a variar a potência de excitação. A figura 3.5 representa o esquema da montagem utilizado na medição da PL nas amostras em estudo.

Os espetros foram obtidos por transformada de Fourier, sendo posteriormente exportados para formato ASCII. Antes do tratamento dos dados obtidos, os espetros foram corrigidos relativamente à dependência no comprimento de onda da resposta do detetor e à absorção do vapor de água existente no caminho ótico durante a realização da medição.

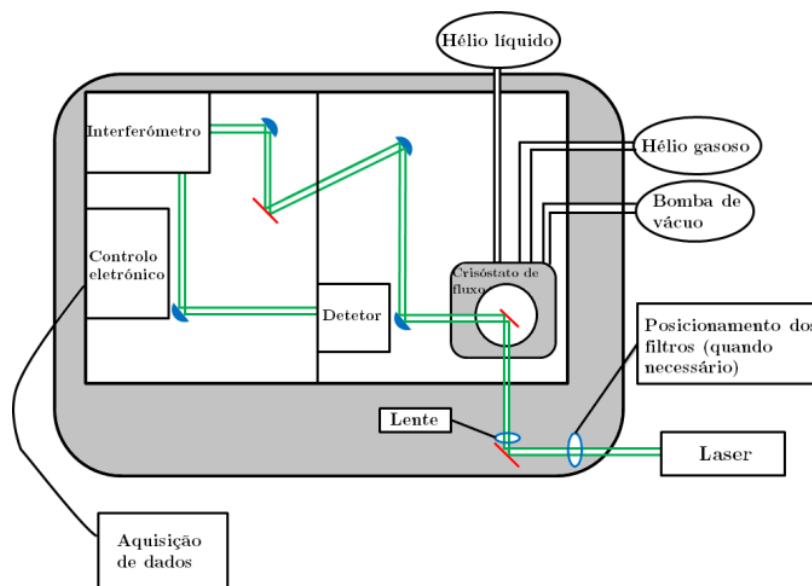


Figura 3.5: Esquema da montagem experimental envolvendo o espectrómetro de transformada de Fourier, usada nas medidas de fotoluminescência.

Capítulo 4 – Resultados experimentais

As amostras estudadas neste trabalho consistiram em células solares baseadas em filmes finos de CZTS. A opção pela utilização de células e não simplesmente amostras terminadas com a camada absorvente, representa uma vantagem para o estudo das propriedades óticas, uma vez que a deposição de CdS permite a passivação da camada de CZTS. Adicionalmente, a existência da janela ótica possibilitou a tentativa de medição de eletroluminescência e permitiu a realização de medidas elétricas de forma a avaliar a eficiência das células em amostras semelhantes às utilizadas neste trabalho.

4.1. Caracterização elétrica

A fabricação das células solares, bem como a caracterização elétrica do ponto de vista da estimativa da eficiência das mesmas, foi realizada fora do âmbito deste trabalho. A caracterização elétrica fez-se nas condições padrão simuladas, ou seja, à temperatura de 25 °C, intensidade incidente de 1000 Wm⁻² e um valor *Air Mass* (AM) de 1,5. Este coeficiente representa a razão entre o comprimento do caminho ótico da radiação solar incidente na atmosfera segundo um ângulo de 48,2°, e o comprimento de onda ótico para um percurso vertical (direção que contém o zénite). Para simular estas condições, utilizou-se uma lâmpada de halógeno e uma fonte de alimentação (modelo *Keithley 228 A*) com controlo de corrente e tensão. Para os contactos elétricos usou-se duas pontas de cobre. As curvas características I-V foram adquiridas eletronicamente por um programa designado *Solar Cell I-V Chart*. A tabela 4.1 apresenta os parâmetros típicos da caracterização elétrica efetuada às amostras estudadas neste trabalho.

Tabela 4.1: Parâmetros V_{OC}, J_{SC}, FF e η das amostras em estudo.

Amostra	V _{OC} (mV)	J _{SC} (mAcm ⁻²)	FF	η (%)
T530t2m10	29,4	1,4	22,3	0,0
T550t1m10	462,4	9,3	40,8	1,7
T530t1m20	476,9	11,2	42,4	2,3
T530t2m20	471,2	9,5	36,3	1,6
T550t1m20	496,7	15,1	42,5	3,1
T550t2m20	435,8	11,2	37,1	1,8

A partir dos valores da tabela 4.1 observa-se que a amostra sulfurizada durante 2 minutos, com uma massa de enxofre de 10 mg não apresenta efeito fotovoltaico. Por outro lado, as amostras com maiores eficiências de conversão foram sulfurizadas durante 1 minuto com uma massa de enxofre de 20 mg, registando-se o maior valor de eficiência na amostra sulfurizada à temperatura de 550 °C.

4.2. Análise morfológica e composição química

A análise morfológica das amostras foi efetuada através da aquisição de imagens SEM na configuração de secção transversal (ver figura 4.1). Esta análise permite visualizar as várias camadas da célula e avaliar o tamanho de grão da camada absorvente. Este é um fator crítico para as propriedades de transporte nas células solares [94], como mencionado anteriormente na secção 2.6. Como exemplo da análise que foi feita para todas as amostras, vamos-nos centrar na imagem para a amostra T550t1m20 (figura 4.1 e)). A imagem mostra claramente a presença de várias camadas depositadas em cima do substrato SLG. A primeira camada depositada tem uma estrutura com uma espessura média de ~378 nm, e corresponde à camada de Mo. A estrutura colunar observada é típica do Mo. Em seguida surge uma camada que deverá corresponder ao CZTS. No topo da micrografia observa-se a camada correspondente à janela ótica e a camada de CdS e apresenta uma espessura de ~328 nm. O cálculo da espessura média das várias camadas foi efetuado a partir da medição da espessura em vários pontos da imagem SEM com uma separação horizontal uniforme. No conjunto de todas as amostras, a espessura da camada absorvente varia na gama ~649-1039 nm.

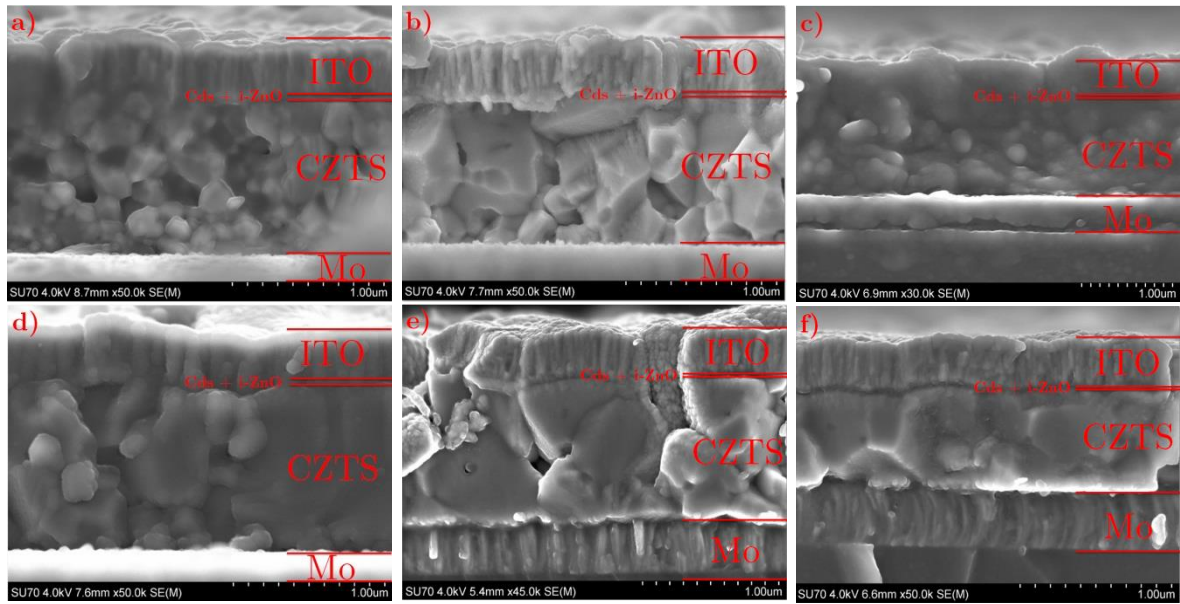


Figura 4.1: Micrografias de SEM em secção transversal das amostras: a) T530t2m10; b) T530t1m20; c) T530t2m20; d) T550t1m10; e) T550t1m20; f) T550t2m20.

As micrografias de SEM em secção transversal, apresentadas na figura 4.1, revelam influência das condições de sulfurização no tamanho de grão da camada absorvente. A sulfurização com o maior valor de massa de enxofre depositada junto da amostra, bem como a sulfurização a temperaturas mais altas, proporciona um maior tamanho de grão da camada absorvente, como se observa nas figuras 4.1 e) e f). No entanto, o tempo de sulfurização não apresenta uma diferença significativa no tamanho de grão dos cristais de CZTS, uma vez que os maiores tamanhos estão presentes nas amostras T550t1m20 e T550t2m20, as quais foram crescidas para tempos de 1 e 2 minutos, respetivamente. Apesar da análise da influência das condições de sulfurização no tamanho de grão, temos de ter em consideração que as estruturas precursoras iniciais de cada amostra não eram equivalentes entre si. De todas as amostras apresentadas, a que tem tamanhos de grão menores é a amostra T530t2m10 enquanto a amostra T550t1m20 apresenta os cristais de maiores dimensões. Note-se que é para esta última amostra que foi obtida a eficiência mais elevada o que sugere uma influência do tamanho de grão na eficiência da célula.

Para a análise química por EDS da camada absorvente de CZTS, as células solares foram previamente sujeitas a um tratamento químico de forma a remover a janela ótica e a camada de CdS. O tratamento consiste num banho químico de 10% de HCl durante dois minutos. No entanto, a presença de Cd registada na análise por EDS sugere que o tempo do banho químico não foi o suficiente para remover, totalmente, as camadas pretendidas. Na tabela 4.2 apresentam-se as razões das concentrações atómicas para as amostras estudadas. Comparativamente com as composições das estruturas precursoras (tabela 3.1 na secção 3.1) observa-se uma diminuição da concentração de Cu nas amostras a qual é traduzida numa clara diminuição dos valores das razões de concentrações atómicas que envolvem o Cu: $[Cu]/[Zn]$, $[Cu]/[Sn]$ e $[Cu]/([Zn]+[Sn])$. Esta diminuição da concentração pode estar relacionada com a formação de sulfuretos de cobre à superfície da camada de CZTS que posteriormente são removidos pelo tratamento KCN, antes da deposição da camada de CdS e da janela ótica. No que respeita à razão de concentração atómica $[Zn]/[Sn]$, regista-se uma pequena diminuição relativamente aos valores anteriores à sulfurização. Este comportamento sugere que tanto o Zn como o Sn não tenham sofrido uma variação significativa das concentrações e, em particular, que não tenha ocorrido difusão de qualquer um destes elementos químicos para fora da camada absorvente. A partir da análise dos valores das concentrações atómicas pode-se dizer que são as amostras T530t2m10 e T550t1m10 que estão mais próximas da composição alvo. Esta composição refere-se ao valor das concentrações atómicas sugeridas por Katagiri *et al.* [113] como sendo a composição ideal para a formação de células solares de elevadas eficiências. Aparentemente o incremento da temperatura de sulfurização favorece o aumento dos valores da razão de concentrações atómicas $[Cu]/[Zn]$. As amostras sulfurizadas com maiores massas de enxofre apresentam maiores valores da razão de concentrações atómicas $[Cu]/[Zn]$. Por fim, observa-se que

a amostra (T550t1m20) com maior eficiência de conversão (3,1%) apresenta o maior valor da razão de concentração atômica $[Cu]/[Zn]$ e o menor valor da concentração atômica $[Zn]/[Sn]$, fazendo dela a célula solar de entre as amostras estudadas, a que apresenta a camada de CZTS mais rica em Cu e mais pobre em Zn. No entanto, face à estequiometria, a amostra anterior é pobre em Cu e em Zn. Esta composição apresenta algum desacordo relativamente à composição das células de eficiência de conversão mais elevadas observada por Katagiri *et al.* [113], a qual apontava para uma camada absorvente pobre em Cu e rica em Zn com razões nominais apresentadas na tabela 4.2.

Tabela 4.2: Razões entre concentrações atômicas para as amostras, a partir da análise de resultados de EDS de superfície. Os valores correspondentes à estequiometria, os da composição alvo e os das estruturas precursoras são igualmente apresentados.

	Estruturas precursoras	$[Cu]/[Zn]$	$[Cu]/[Sn]$	$[Zn]/[Sn]$	$[Cu]/([Zn]+[Sn])$
Estequiometria	-	2	2	1	1
Composição alvo	-	~1,50	~1,90	~1,20	~0,80
	P271212	1,83	2,11	1,16	0,98
	P140113	2,40	2,51	1,04	1,23
	P040113	2,99	2,69	0,90	1,42
T530t2m10	P271212	1,42	1,51	1,07	0,73
T550t1m10		1,38	1,63	1,19	0,75
T530t1m20	P140113	1,59	1,57	0,98	0,79
T530t2m20		1,59	1,46	0,92	0,76
T550t1m20	P040113	1,68	1,45	0,87	0,78
T550t2m20		1,62	1,61	0,99	0,81

4.3. Análise estrutural

A análise estrutural das amostras foi realizada em duas fases com base em medidas de difração de raios-X e espectroscopia Raman.

4.3.1. Caracterização estrutural por difração de raio-X

A caracterização estrutural por DRX efetuou-se em duas amostras, uma com a maior eficiência e outra com uma eficiência intermédia, com o intuito de se poder observar diferenças estruturais entre as duas amostras. A figura 4.2 apresenta os difratogramas obtidos para as amostras T550t1m20 e T550t2m20. A tentativa de identificação de cada máximo de difração foi feita tomando em consideração as reflexões identificadas na base de dados *JCPDS* para os vários compostos que poderão estar presentes. Na figura 4.2 apresenta-se esta identificação para cada máximo de difração. Para ambas as amostras o máximo mais intenso tem origem na camada de Mo depositada em cima do substrato de vidro. A maioria dos restantes máximos é compatível com a fase CZTS, embora sejam igualmente compatíveis com outras fases secundárias. Em particular, os máximos a $28,29^\circ$, $47,21^\circ$ e $56,10^\circ$ podem ser atribuídos a reflexões em famílias de planos atômicos nas fases CTS e ZnS, para além de CZTS, e daqueles, os dois primeiros podem também ser relacionados com a fase de CdS. A presença de máximos de difração associados unicamente à fase de CZTS, como por exemplo os observados a $18,07^\circ$ e $69,09^\circ$, indicam a formação de CZTS na amostra. Com base na discussão anterior, verificamos que a identificação de fases secundárias em filmes de CZTS, não pode ser feita unicamente a partir das medidas de difração de raios-X. Ambas as amostras aparentam uma boa cristalinidade uma vez que a largura a meia altura dos vários máximos registados em ambos os casos é suficientemente pequena. Por exemplo, para a largura a meia altura do máximo de difração a $2\theta = 28,294^\circ$ é de $0,149^\circ$ e $0,169^\circ$ para as amostras T550t1m20 e T550t2m20, respetivamente.

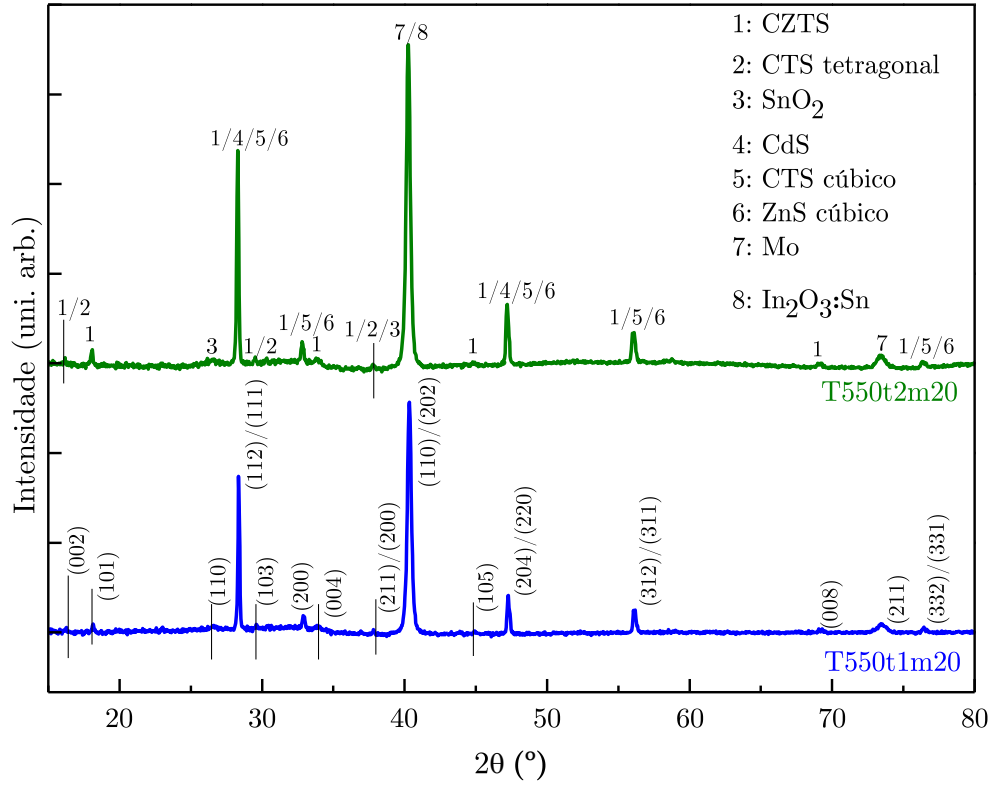


Figura 4.2: Difractogramas de DRX das amostras T550t1m20 e T550t2m20. O difratograma superior apresenta para cada máximo de difração diferentes fases que poderão contribuir para esse máximo, enquanto o difratograma inferior indica as famílias de planos nas diferentes fases que podem estar envolvidos em cada máximo de difração.

Recorrendo à relação entre a separação interplanar (d) e os índices de Miller (hkl) para a simetria tetragonal pode-se calcular os parâmetros de rede a e c do cristal de CZTS:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad (4.1)$$

Para este cálculo, utilizou-se dois planos, (200) para o cálculo de a e o plano (112) para o cálculo de c . Os valores obtidos estão na tabela 4.3. Procedeu-se também ao cálculo do parâmetro $c/2a$, de forma a podermos retirar informação relativa de uma eventual distorção da célula unitária tetragonal. Tanto para os parâmetros de rede como para a distorção tetragonal, os valores obtidos estão de acordo com os apresentados na tabela 2.1 na secção 2.1. Os resultados indicam que não há indícios de haver uma distorção tetragonal e, consequentemente, deformação dos cristais de CZTS.

Tabela 4.3: Parâmetros de rede e respetiva distorção tetragonal calculados a partir das posições das reflexões nas famílias de planos atômicos (200) e (112).

	a (Å)	b (Å)	$c/2a$
T550t1m20	5,442	10,924	1,004
T550t2m20	5,458	10,945	1,003

4.3.2. Caracterização estrutural por espectroscopia Raman

As figuras 4.3 e 4.4 apresentam os espectros medidos por espectroscopia Raman para as amostras sulfurizadas a 530 °C e a 550 °C, respetivamente. Este estudo foi realizado em células solares, como se pode ver pela presença do modo de vibração a $\sim 304,2 \text{ cm}^{-1}$ referente ao CdS. Todas as amostras exibem os dois modos de vibração mais intensos da fase de CZTS, a $\sim 338,3 \text{ cm}^{-1}$ e a $\sim 288,2 \text{ cm}^{-1}$. O

modo mais intenso ($338,3 \text{ cm}^{-1}$) corresponde ao modo de simetria A para o caso da kesterite e A_1 para a estrutura estanhite [20]. Observa-se também a presença de outros modos de menores intensidades referentes ao CZTS, correspondentes aos modos B/E a $-146,7 \text{ cm}^{-1}$, $-166,6 \text{ cm}^{-1}$ e $-373,3 \text{ cm}^{-1}$. Todas as amostras evidenciam também modos de vibração relativos a fases secundárias do CZTS, nomeadamente ZnS, Cu_2SnS_3 .

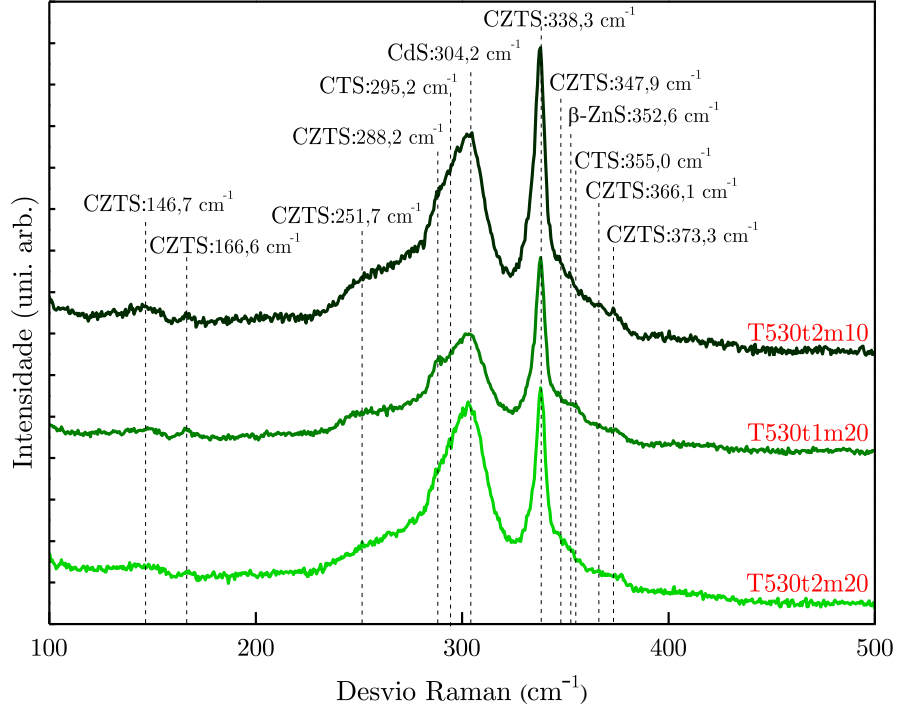


Figura 4.3: Espectros de Raman para as amostras sulfurizadas à temperatura de 530 °C.

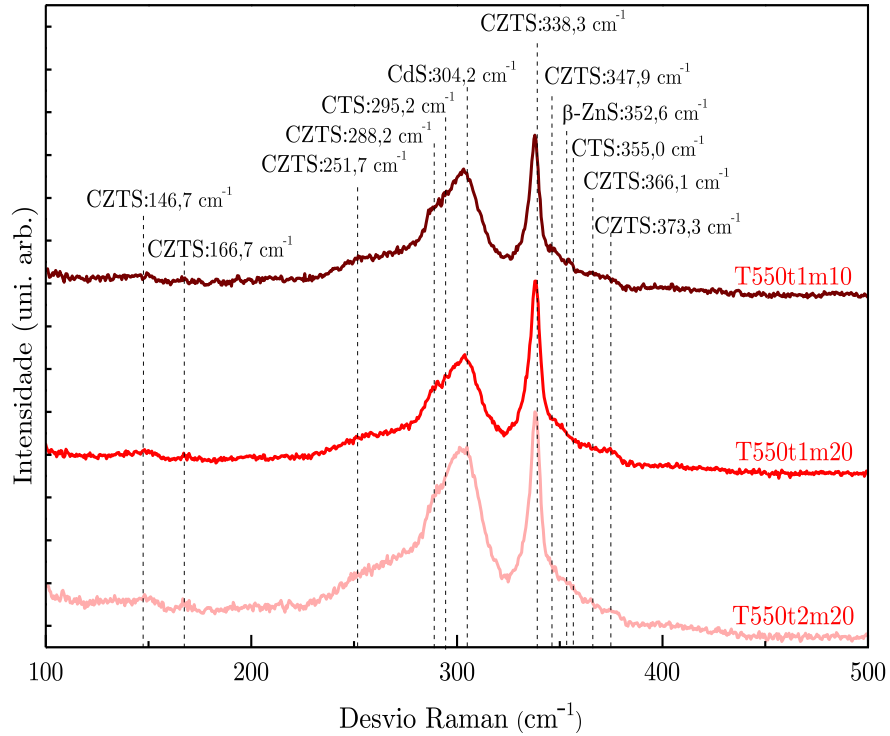


Figura 4.4: Espectros de Raman para as amostras sulfurizadas à temperatura de 550 °C.

A profundidade de penetração do laser nas amostras é função do coeficiente de absorção (α) do CZTS. Fernandes *et al.* [98] calcularam o coeficiente de absorção do CZTS para o comprimento de onda de 532 nm, $3,3 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$, e a largura da camada da amostra inspecionada pelo laser é dada por $1/(2\alpha) = 151,5 \text{ nm}$. Mesmo desprezando a absorção dos fótons pelas camadas de ZnO e ITO, a profundidade obtida só permite observar os modos vibracionais à superfície da camada absorvente. A pequena profundidade de penetração do laser levou a pensarmos se existiram outras fases mais próximas da camada Mo. De forma a tentar esclarecer essas dúvidas mediu-se em configuração de secção transversal o espectro de Raman na camada absorvente nas amostras T530t2m10, T550t1m20 e T550t2m20 (ver figura 4.5). A escolha destas amostras deveu-se ao facto de apresentarem eficiências de conversão em três gamas distintas: nula, intermédia e eficiência máxima. Analogamente às figuras 4.3 e 4.4 observa-se a presença da fase de CZTS através dos seus modos tipicamente mais intensos: $\sim 338,3$ e $288,2 \text{ cm}^{-1}$. Também se observa presença do modo de vibração referente ao CdS. A sua presença pode ser explicada pelo valor elevado do diâmetro do feixe laser que não permite fazer unicamente uma análise à camada absorvente de CZTS. Observam-se igualmente os modos de vibração referentes à fase de CTS e ZnS nas nossas amostras, embora apresentem uma intensidade relativa muito baixa tal como já tinha sido observado nos espectros das figuras 4.3 e 4.4. A ausência de modos de vibração referentes a fases secundárias de SnS e SnS₂ nos espectros de Raman da figura 4.5 indicia a não formação destas fases perto da camada de Mo.

A discussão anterior mostra que a presença das fases CTS, ZnS é residual uma vez que os correspondentes modos de vibração apresentam uma intensidade baixa. Em consequência, os máximos de difração na figura 4.2 que foram simultaneamente relacionados com as fases de CZTS, CTS e ZnS terão que ser fundamentalmente atribuídos à fase CZTS. Desta forma, concluímos que a fração de material em fases secundárias para a camada superficial investigada por espectroscopia Raman, é bastante reduzida sendo os filmes dominados pela fase de CZTS.

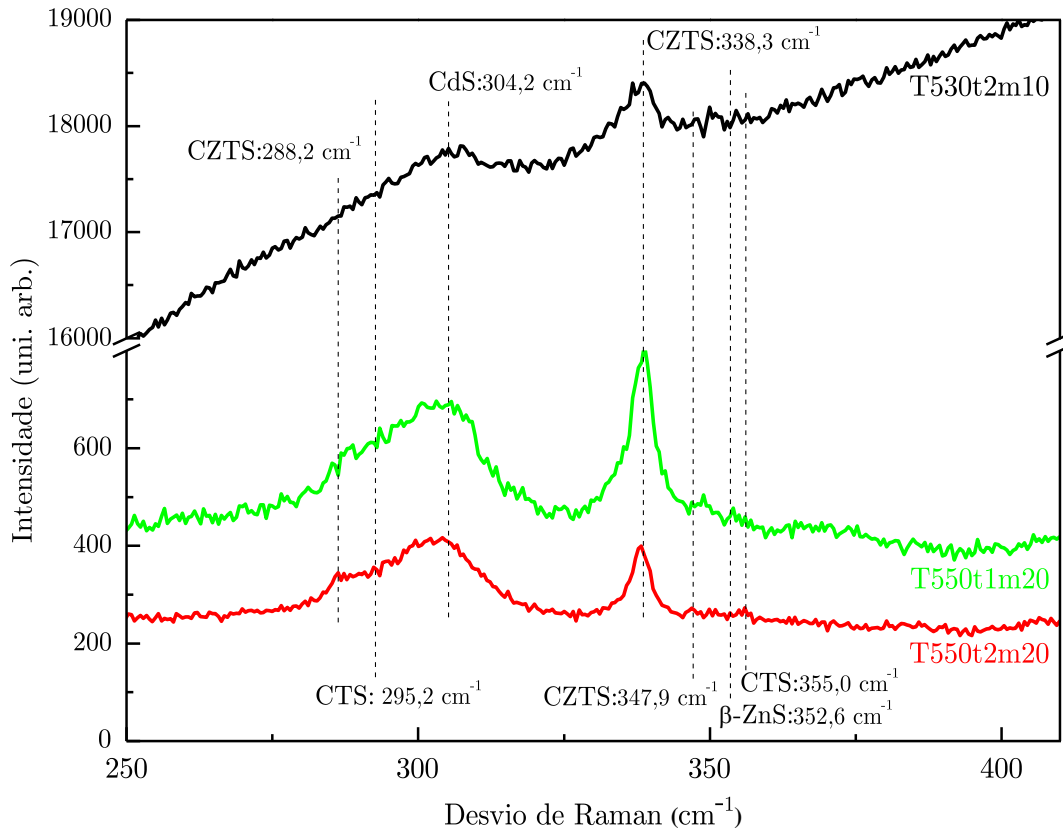


Figura 4.5: Espectros de Raman em secção transversal das amostras T530t2m10, T550t1m20 e T550t2m20.

4.4. Caracterização ótica

4.4.1. Caracterização ótica por eletroluminescência

As medidas de eletroluminescência foram realizadas na amostra T550t1m20. A diferença de potencial aplicada foi variada na gama 1 μ V a 500 mV. Os espectros de luminescência registados não mostraram qualquer emissão. Deve-se notar que ao longo das várias tentativas foi sempre verificada a existência de contacto elétrico entre a camada de Mo e o óxido transparente condutor.

4.4.2. Caracterização ótica por fotoluminescência

Nesta secção damos ênfase ao estudo das propriedades óticas através de fotoluminescência de forma a podermos averiguar a estrutura de níveis eletrónicos. Na figura 4.6 apresentam-se os espectros de fotoluminescência medidos a 7 K para todas as amostras, normalizados, e utilizando os comprimentos de onda de 457,9 e 514,5 nm com uma potência de excitação de 120 mW. Observa-se para todas as amostras, com a exceção da T530t2m10, uma banda assimétrica com um máximo de intensidade a $\sim 1,22$ eV e que se estende para menores energias até $\sim 0,72$ eV. No que respeita à amostra T530t2m10, é observada uma banda larga e assimétrica de baixa intensidade com um máximo a $\sim 1,41$ eV. Convém notar que para esta amostra não foi observado o efeito fotovoltaico (ver tabela 4.1) o que poderá ser compatível com a reduzida intensidade de fotoluminescência medida para esta amostra. A quase ausência de recombinações radiativas pode indicar a presença de uma elevada concentração de defeitos os quais vão facilmente capturar portadores de carga contribuindo para mecanismos de desexcitação não radiativos prejudicando assim o desempenho da célula. Com a exceção desta última amostra, o aumento da potência de excitação e/ou da temperatura permite observar uma nova banda para maiores energias, e que deverá corresponder à banda larga observada para a amostra T530t2m10. Verifica-se que a intensidade relativa desta banda diminui com o aumento da eficiência tal como se mostra na figura 4.6 a). A intensidade relativa da banda para maiores energias depende do comprimento de onda utilizado na excitação da amostra (ver figura 4.6 b)). Com a diminuição da profundidade de penetração do laser (menor valor do comprimento de onda), observa-se um aumento da intensidade relativa desta banda, o que sugere que a sua origem reside na camada superficial da amostra, enquanto a banda dominante tem origem no interior da camada absorvente. É de notar que o estudo estrutural e morfológico, discutido nas secções anteriores, revelou que os filmes são dominados pela fase de CZTS, tendo as fases secundárias uma concentração residual. Assim, o resultado anterior poderá sugerir uma de duas situações: 1) existência na região superficial da camada absorvente de uma fração residual de material correspondente a uma fase secundária; 2) variação da concentração e/ou tipo de defeitos entre a região superficial da camada absorvente e o seu interior, que seja responsável pela alteração da estrutura de níveis eletrónicos envolvidos nas transições radiativas medidas.

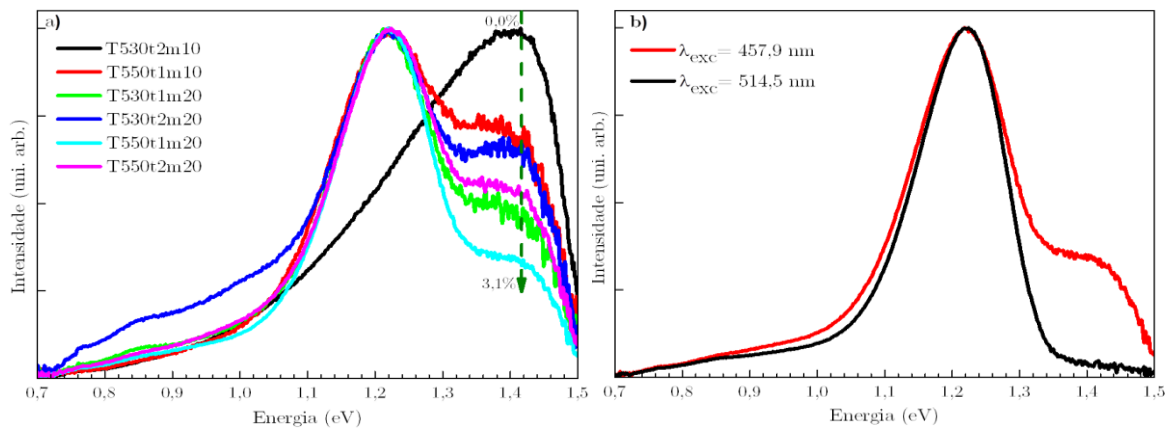


Figura 4.6: PL de todas as amostras medida a 7 K e para uma potência de excitação de 120 mW. a) Espectros normalizados e medidos para o comprimento de onda de excitação de 514,5 nm. A seta tracejada indica o valor crescente de eficiência das células. b) Espectros de PL da amostra T550t1m20 para os comprimentos de onda de excitação de 457,9 nm (vermelho) e 514,5 nm (preto).

Devido às similaridades das emissões observadas, nas amostras onde se observou efeito fotovoltaico, e considerando a eficiência de cada uma, optou-se pelo estudo da fotoluminescência na amostra com maior eficiência de conversão (T550t1m20). O estudo consistiu na variação da potência de excitação e da temperatura, permitindo a análise dos processos de recombinação, radiativos e não radiativos, nesta amostra. Foi utilizado o comprimento de onda de 514,5 nm uma vez que permite reduzir a intensidade relativa da banda situada para maiores energias permitindo assim que o estudo se concentrasse o mais possível na banda assimétrica com máximo de intensidade a $\sim 1,22$ eV.

As figuras 4.7 a) e b) apresentam os espectros para a dependência na potência de excitação na gama 0,19-240 mW. No entanto, os valores da potência considerados neste estudo são unicamente os contidos na gama 0,19-140,0 mW uma vez que, com o aumento da potência de excitação para valores superiores a 140,0 mW, se observou (figura 4.7 b)) uma diminuição da intensidade da PL, a qual foi atribuída a um aumento da temperatura do filme. Considerando unicamente o efeito do aumento da potência de excitação, o comportamento observado não era esperado, mas sim uma saturação dos níveis de energia que estão a ser povoados em resultado da excitação externa [84]. Desta forma, esperava-se a observação da saturação da intensidade da PL e não a sua diminuição. O comportamento observado pode ser associado ao aquecimento do filme de CZTS uma vez que o substrato (SLG) tem um coeficiente de condutividade térmica baixo o que dificulta a dissipação do calor no filme resultante da utilização de uma potência de excitação elevada.

No sentido de facilitar a análise dos espectros de PL, nomeadamente extrair, para cada potência de excitação, a energia do máximo de intensidade e a área da banda, os espectros foram ajustados com componentes Gaussianas. O melhor modelo corresponde ao menor número de componentes necessárias para descrever a banda nos espectros obtidos para toda a dependência. Nas figuras 4.7 c) e d) ilustra-se a aplicação deste modelo para os espectros medidos com potências de excitação de 5,21 e 101,0 mW e no qual são consideradas cinco componentes. A linha de base é simulada com uma componente adicional.

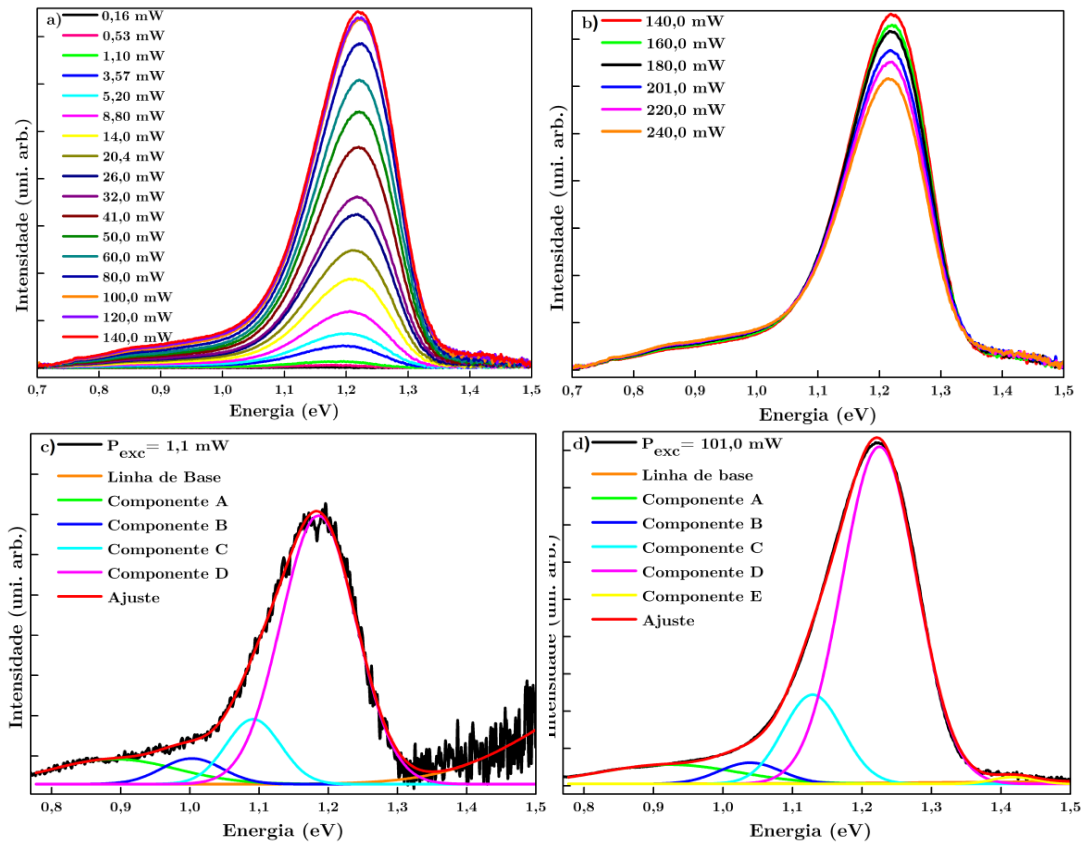


Figura 4.7: a) e b) Dependência na potência de excitação da PL medida a 7 K e com excitação no comprimento de onda de 514,5 nm para a amostra T550t1m20. c) e d) Ajustes com componentes Gaussianas dos espectros medidos para as potências de 5,21 e 101,0 mW, respetivamente.

Considerando as componentes Gaussianas que descrevem a emissão do máximo dominante centrado a $\sim 1,22$ eV (componentes A, B, C e D), é possível representar graficamente a dependência da intensidade em função da potência de excitação, tal como se mostra na figura 4.8 a). Observam-se três regiões (I, II e III) com diferentes declives. O ajuste da equação 2.18 foi efetuado nas regiões I e II, obtendo-se os valores de $m = 1,10 \pm 0,02$ e $m = 0,81 \pm 0,11$, respetivamente. Devido ao facto de os pontos experimentais cobrirem três ordens de grandeza, é normal observar-se mais de um declive [83]. Os valores para o parâmetro m retirados dos ajustes estão próximos de 1 e mostram um comportamento supralinear na gama de menores potências de excitação seguido de um comportamento sublinear na região de potências intermédia. Estes valores sugerem que os portadores de carga envolvidos na recombinação radiativa não estão tão localizados como no caso de se encontrarem ligados a defeitos embora a recombinação radiativa não possa ser considerada do tipo excitónica. Adicionalmente, estes valores estão de acordo com a não existência de excitões em semicondutores fortemente dopados uma vez que neste caso, os níveis de energia devidos a impurezas são deslocados para bandas de energia e o material torna-se degenerado [85]. Os valores dos parâmetros m estão de acordo com os valores obtidos por Leitão *et al.* [9]. A região III do gráfico apresenta inicialmente um declive reduzido e positivo, tomando valores negativos para uma a região de potências de excitação mais elevadas. Este declive negativo é associado ao aumento da temperatura do filmes, como referido anteriormente.

Com o aumento da potência de excitação observa-se que para a região $P_{\text{exc}}/P_{\text{max}} < 0,33$ existe um deslocamento para mais altas energias do máximo de intensidade de $\sim 63,3$ meV, correspondendo a um deslocamento de $\sim 24,6$ meV/década, seguido de um pequeno deslocamento para mais baixas energias com o aumento dos valores da potência de excitação. O deslocamento para o vermelho pode ser atribuído ao aquecimento do filme, como consequência das altas potências de excitação usadas, tal como se mostrará na dependência na temperatura da PL. O valor do deslocamento para o azul obtido está de acordo com os valores típicos dos materiais em que a luminescência é afetada por flutuações de potenciais, devido aos elevados valores de dopagem e ao elevado grau de compensação. Além disso, este valor é demasiado elevado para corresponder a recombinações envolvendo pares dadores-aceitadores [87]. Valores próximos dos calculados neste estudo foram encontrados previamente por Leitão *et al.* [9].

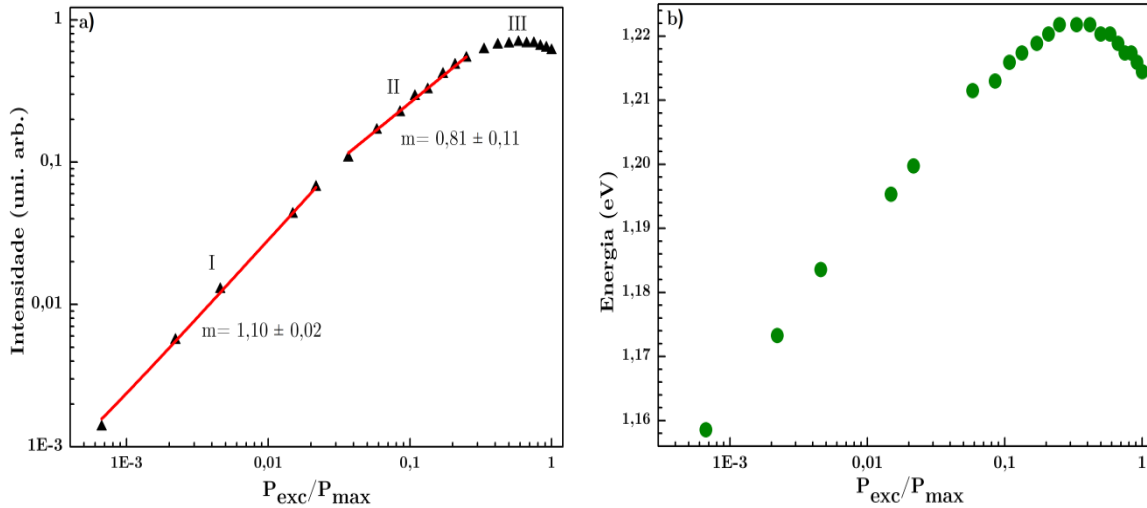


Figura 4.8: Dependência na potência de excitação: a) da intensidade da luminescência da banda a $\sim 1,22$ eV para a amostra a T550t1m20; b) da posição do máximo de energia para a amostra T550t1m20. Os ajustes a vermelho em a) foram efetuados com a equação 2.18.

O estudo da dependência na temperatura da intensidade da luminescência realizou-se a uma potência de excitação de 100,0 mW, uma vez que a este valor de potência ainda não existe saturação dos níveis eletrónicos. Na figura 4.9 a) apresentam-se os espectros obtidos na dependência na temperatura na gama de 7-280 K. Verifica-se que com o aumento da temperatura a intensidade da emissão diminui progressivamente até se anular à temperatura ambiente. Analogamente à dependência na potência de excitação utilizou-se o mesmo modelo de componentes Gaussianas de

forma a se obter a intensidade da luminescência em cada temperatura. As figuras 4.9 b) e c) ilustram os ajustes para as temperaturas de, 10 e 88 K, respetivamente.

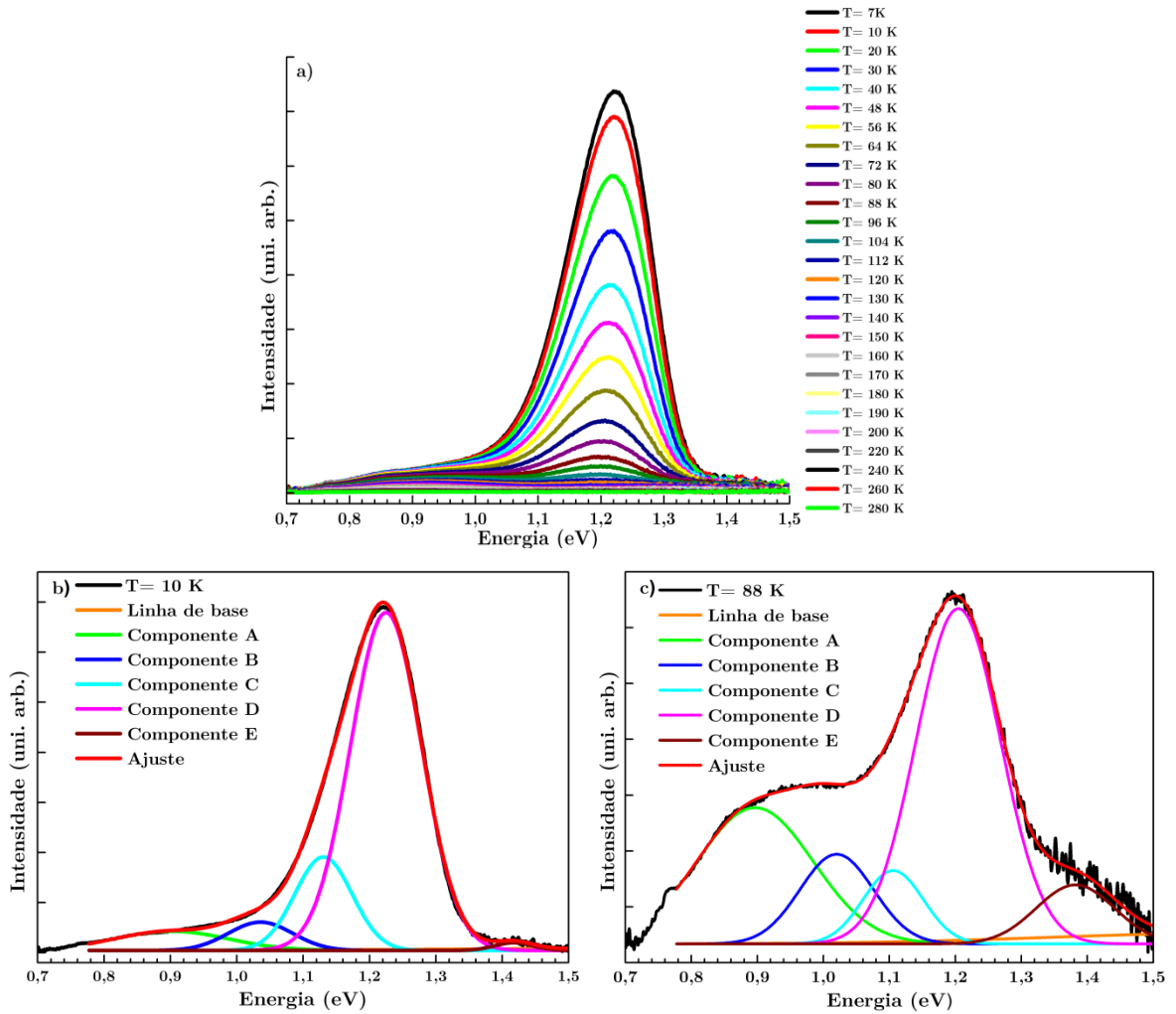


Figura 4.9: a) Dependência na temperatura dos espectros de PL da amostra T550t1m20 com uma potência de excitação de 100 mW e comprimento de onda de 514,5 nm. b) e c) Ajustes dos espectros medidos para as temperaturas de 10 K e 88 K, respetivamente.

A figura 4.10 a) apresenta a curva de Arrhenius para a dependência na temperatura da intensidade da banda a -1.22 eV. Os pontos experimentais mostram uma pequena diminuição da intensidade da luminescência na gama 7-30 K, enquanto para temperaturas superiores a diminuição é mais acentuada. O comportamento experimental pode ser interpretado considerando a ativação térmica de canais de desexcitação não radiativos [84]. Com o aumento da temperatura, a energia térmica irá contribuir para a libertação individual de portadores de carga, ou de excitações a partir do estado radiativo para estados com energia superior. Para o ajuste aos pontos experimentais, diferentes modelos envolvendo níveis discretos e/ou uma banda foram considerados. Desta análise, verificou-se que o melhor modelo consiste em dois canais, um envolvendo um nível discreto e um outro envolvendo uma banda. Para o primeiro caso, foi estimada uma diferença de energia entre o nível discreto, excitado, e o nível de energia do estado radiativo de $E_1 = 3,9 \pm 0,3$ meV. Para o canal de desexcitação envolvendo a banda, a diferença de energia estimada foi de $E_{bx} = 22 \pm 1$ meV. A tabela 4.4 apresenta os valores dos parâmetros de ajuste da equação 2.18 aos dados experimentais.

No que respeita à dependência na temperatura do máximo de intensidade da banda a -1,22 eV, observa-se experimentalmente para a gama de menores temperaturas (7-100 K) um desvio para menores energias de -24,7 meV seguido por um desvio para maiores energias de -32,8 meV para temperaturas superiores até 240 K. Este comportamento é compatível com o modelo de flutuações

de potencial tal como já foi discutido na dependência com a potência de excitação. Ambas as dependências mostram claramente que a emissão observada não pode ser atribuída a transições radiativas envolvendo pares dador-aceitador [87, 114].

Tabela 4.4: Parâmetros de ajuste da equação 2.18 à dependência na temperatura da intensidade da luminescência da amostra T550t1m20.

I_0	c_1	E_1 (meV)	C_{bx}	E_{bx} (meV)
$0,656 \pm 0,004$	$2,1 \pm 0,2$	$3,9 \pm 0,3$	$0,97 \pm 0,12$	22 ± 1

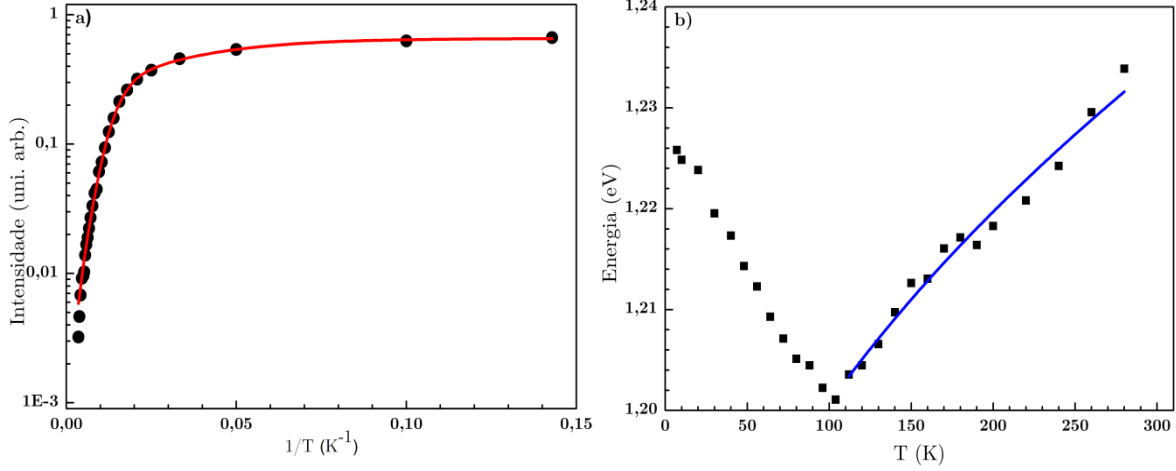


Figura 4.10: Dependência na temperatura da banda a ~1,22 eV observada para a amostra T550t1m20: a) Posição do máximo de intensidade. O ajuste a vermelho foi efetuado com a equação 2.19; b) Posição do máximo de intensidade. O ajuste a azul foi efetuado com a equação 2.32.

O comportamento descrito anteriormente para a dependência na temperatura do máximo de intensidade da banda a ~1,22 eV é típico das transições TI envolvendo a recombinação radiativa de um eletrão localizado numa cauda da banda de condução e um buraco localizado numa impureza aceitadora, cujo nível de energia está influenciado pelas flutuações de potencial na banda de valência [83]. No entanto, o deslocamento para mais altas energias previsto teoricamente para uma gama de temperaturas muito baixa, não é visualizado no nosso caso, o que indica que a menor temperatura de medição neste estudo não é suficientemente baixa para se observar este desvio.

No sentido de confirmar a natureza da transição radiativa (figura 4.11), efetuou-se o ajuste da equação 2.32 aos pontos experimentais na gama de temperaturas 112-280 K. Tal como é mostrado na figura 4.10 b), o ajuste é bastante aceitável (R^2 ajustado: 0,979) e obtiveram-se os seguintes valores para os parâmetros de ajuste: $E_g^0 - E_i - \gamma_e = 1,154 \pm 0,002$ eV e $\gamma_e = 62 \pm 5$ meV. O último valor corresponde ao valor quadrático médio das flutuações de potencial na banda de condução. Note-se que o valor quadrático médio das flutuações de potencial na BV é menor que o valor quadrático médio das flutuações na BC, ou seja, $\gamma_n < 62 \pm 5$ meV [86]. Com base nos valores estimados para os parâmetros de ajuste e assumindo que o valor da energia de hiato do CZTS é de 1,5 eV [14, 16, 95], obteve-se uma energia de ionização para o nível aceitador de $E_i = 284 \pm 8$ meV. Esta energia está próxima da de um defeito identificado por Grossberg *et al.* [111]. Considerando as energias de formação estimadas em estudos teóricos (ver seção 2.1) bem com a composição do filme em estudo (pobre em Cu e em Zn), os defeitos que poderão estar relacionados com o nosso nível aceitador, são os defeitos correspondentes às lacunas de Sn (V_{Sn}) e o defeito relacionado com a ocupação da posição de Sn pelo Zn (Zn_{Sn}). No entanto Han *et al.* [21] estimaram uma energia de ionização de 217 meV para o defeito relacionado com a ocupação da posição de Zn pelo Cu (Cu_{Zn}), o qual, na literatura é indicado como sendo o defeito responsável pela condutividade tipo p apresentada pelo CZTS. Assim, não é clara a origem do nível aceitador existente no filme em estudo.

Levanyuk e Osipov [86] mostraram que para uma transição TI o máximo de intensidade deveria ocorrer para uma energia próxima de $E_g - E_i$. Embora o valor da energia de hiato do material dopado (E_g), correspondente à amostra em estudo, não tenha sido estimado por nós, se usarmos o valor de 1,5 eV normalmente considerado para o CZTS não dopado, obtemos 1,216 eV. Este valor

está próximo da energia espectral medida no espectro de PL o que suporta a aplicação do modelo de transições TI à banda de emissão observada.

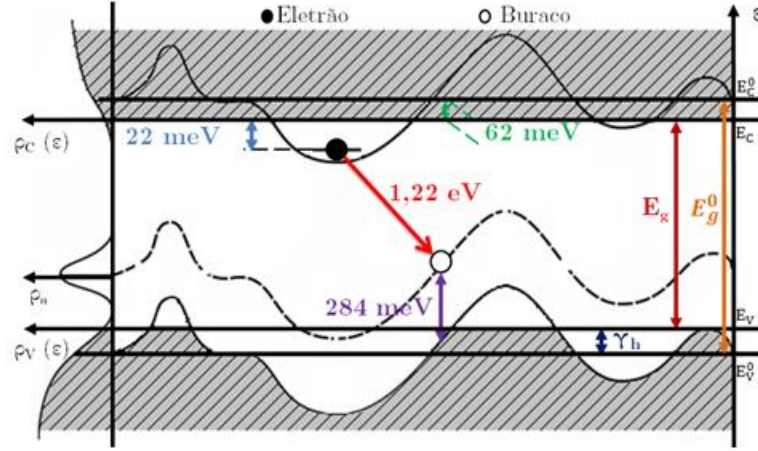


Figura 4.11: Representação do modelo considerado para as flutuações de potencial da amostra T550t1m20. Adaptado de [86].

Apesar da discussão anterior mostrar que a banda a -1,22 eV corresponde a transições TI, optou-se por testar no espectro de PL a baixas temperaturas (7 K) as equações conhecidas para a região de menores energias: equações 2.22 (transição BI), 2.24 (transição BB) e 2.26 e 2.28 (transições BT), tal como se mostra na figura 4.12. A tabela 4.5 apresenta os valores da energia de hiato e do valor quadrático médio da profundidade do poço de potencial para as diversas transições radiativas.

Tabela 4.5: Valores da energia de hiato e do valor quadrático médio da profundidade do poço de potencial, obtidos pelos ajustes das transições radiativas BI, BT e BB na região de menores energias do espectro obtido a 7 K.

Parâmetros	Transição BI (eq. 2.22)	Transição BT (eq. 2.26)	Transição BB (2.24)	Transição BT (eq. 2.28)
E_g^0 (eV)	-	-	$1,361 \pm 0,007$	-
E_g (eV)	-	$1,59 \pm 0,49$	-	$0,795 \pm 0,001$
γ (eV)	$0,134 \pm 0,002$	$0,219 \pm 0,069$	$0,134 \pm 0,002$	$0,077 \pm 0,001$
$E_g - E_I$ (eV)	$1,359 \pm 0,007$	-	-	-

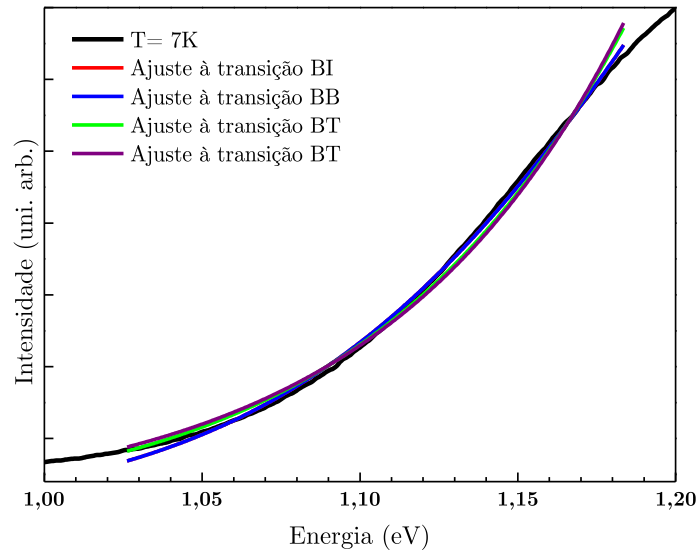


Figura 4.12: Ajuste do espectro de PL a baixas temperaturas (7 K) para a região de menores energias com as equações 2.22 (BI), 2.24 (BB), 2.26 (BT) e 2.28 (BT).

Embora os ajustes reproduzam razoavelmente a forma do espectro na região considerada, os valores dos parâmetros obtidos para as diferentes transições (ver tabela 4.5) não têm significado físico, em particular a energia de hiato. Estes valores estão relativamente afastados do valor da energia de hiato do CZTS (1,5 eV) obtidos através de cálculos teóricos, como anteriormente mencionado na tabela 2.2. Assim, estes ajustes excluem a possibilidade de a banda observada poder ser relacionada com transições do tipo BB, BT e BI. Este último estudo vem reforçar a análise anteriormente discutida, onde a emissão da amostra T550t1m20 é atribuída à transição TI.

Capítulo 5 – Conclusões e trabalho futuro

Neste trabalho avaliou-se a influência das condições de sulfurização (temperatura, tempo e massa de enxofre) nas propriedades físicas dos filmes finos de $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS). Foram estudadas amostras contendo um filme fino de CZTS o qual foi formado por sulfurização a 530 ou 550 °C de uma estrutura precursora contendo oito períodos constituídos por camadas de Zn, SnS_2 e CuS, cada um. A sulfurização foi feita durante 1 ou 2 minutos tendo sido colocada junto da amostra 10 ou 20 mg de S. As propriedades físicas foram estudadas através de medidas de difração de raios-X, SEM, EDS, espectroscopia Raman, eletroluminescência e fotoluminescência em função da potência de excitação e temperatura. Verificou-se que maiores temperaturas máximas de sulfurização assim como uma maior massa de enxofre favorece a formação de cristais de CZTS com maiores tamanhos de grão. Também se verificou que, independentemente do tempo de sulfurização, o tamanho de grão do CZTS não sofre alterações significativas. As células solares baseadas nos filmes que contêm grãos maiores foram as que apresentaram eficiências maiores.

A análise dos resultados de DRX, bem como com os da espectroscopia Raman, permitiram verificar que o CZTS é a fase dominante da camada absorvente para todas as amostras estudadas. Os resultados sugerem uma presença residual em todas as amostras das fases secundárias ZnS e CTS. Todas as amostras que revelaram efeito fotovoltaico mostraram uma emissão dominada por uma banda assimétrica com um máximo de intensidade a ~1,22 eV. Foi igualmente observada uma banda para maiores energias cuja intensidade relativa foi claramente menor que a anterior embora aumente com o incremento da potência de excitação ou da temperatura de medida. A origem desta última banda foi localizada na superfície da camada de CZTS. O estudo ótico centrou-se na amostra com eficiência mais elevada tendo revelado transições radiativas nos extremos das bandas de condução e de valência. Com o aumento da potência de excitação a banda deslocou-se para maiores energias com uma taxa de ~24,6 meV/década, enquanto que com o incremento da temperatura registou-se um deslocamento para menores energias até ~100 K seguido de um deslocamento para maiores energias para valores de temperatura superiores. A banda observada foi interpretada com base em transições do tipo *tail*-impureza (TI), envolvendo a recombinação radiativa entre eletrões capturados por estados localizados em caudas da banda de condução e buracos localizados em defeitos aceitadores vizinhos e cujos níveis de energia são influenciados pelas flutuações de potencial na banda de valência. O estudo dos mecanismos de desexcitação a partir da dependência na temperatura da intensidade da banda revelou dois canais, um envolvendo um nível de energia discreto e um outro uma banda, separados de $3,9 \pm 0,3$ meV e 22 ± 1 meV do nível radiativo, respetivamente.

No seguimento deste trabalho, sugere-se como trabalho futuro os seguintes pontos:

- I. Estudar com mais detalhe a fotoluminescência das amostras excitadas com um comprimento de onda de 457,5 nm, de forma a se averiguar o efeito da banda a maiores energias com o aumento da potência e/ou da temperatura;
- II. Otimização do processo de eletroluminescência, nomeadamente a adaptação do porta-amostras para a formação dos contactos elétricos nas células solares.

Bibliografia

- [1] F. Dinger, *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, pp. 713-720, 2001.
- [2] F. Cucchiella, *et al.*, *Energy and Building*, vol. 55, pp. 208-217, 2012.
- [3] E. P. I. Association, "Global market outlook for photovoltaics 2013-2017" (acedido a 19 de setembro de 2013).
- [4] <http://www.iea.org/topics/solarpvandcsp/> (acedido a 17 de dezembro de 2013).
- [5] M. C. Brito and J. M. Serra, "Células solares para a produção de energia eléctrica" *Dep. Física da FCUL*.
- [6] D. B. Mitzi, *et al.*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 95, pp. 1421-1436, 2011.
- [7] M. A. Green, *et al.*, *Photovoltaics in Photovoltaics: Research and Applications*, vol. 21, pp. 1-11, 2013.
- [8] M. A. Green, *Physica E*, vol. 14, pp. 65-70, 2002.
- [9] J. P. Leitão, *et al.*, *Physical Review B*, vol. 84, p. 024120, 2011.
- [10] S. W. Shin, *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 541, pp. 192-197, 2012.
- [11] http://www.faqs.org/sec-filings/120426/SMG-Indium-Resources-Ltd_S-1_FORM2/ (acedido a 30 de novembro de 2012).
- [12] K. Tanaka, *et al.*, *Physics State Solids (a)*, vol. 11, pp. 2891-2896, 2006.
- [13] M. P. Suryawanshi, *et al.*, *Materials Technology*, vol. 28, pp. 98-109, 2013.
- [14] S. Chen, *et al.*, *Applied Physics Letters*, vol. 94, p. 041903, 2009.
- [15] H. Flammersberger, "Experimental study of Cu₂ZnSnS₄ thin films for solar cells" Department of Engineering Sciences, Uppsala Universitet, 2010.
- [16] J. Paier, *et al.*, *Physical Review B*, vol. 79, p. 115126, 2009.
- [17] J. P. Leitão, *et al.*, *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 7390-7393, 2011.
- [18] J. J. Scragg, "Studies of Cu₂ZnSnS₄ films prepared by sulphurisation of electrodeposited precursors", University of Bath, 2010.
- [19] T. Gurel, *Physical Review B*, vol. 84, p. 205201, 2011.
- [20] A. Khare, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, vol. 111, p. 083707, 2012.
- [21] D. Han, *et al.*, *Physical Review B*, vol. 87, p. 155206, 2013.
- [22] S. Chen, *et al.*, *Physical Review B*, vol. 81, p. 245204, 2010.
- [23] S. Chen, *et al.*, *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 021902, 2010.
- [24] M. Espindola-Rodriguez, *et al.*, *Thin Solid Films*, vol. 535, pp. 67-72, 2013.
- [25] K. Jimbo, *et al.*, *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 5997-5999, 2007.
- [26] A. V. Moholkar, *et al.*, *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 509 pp. 7439-7446, 2011.
- [27] H. Katagiri, *Thin Solid Films*, vol. 480-481, pp. 426-432, 2005.
- [28] H. Katagiri, *et al.*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 65, pp. 141-148, 2001.
- [29] K. Tanaka, *et al.*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 91, pp. 1199-1201, 2007.
- [30] N. Nakayama and K. Ito, *Applied Surface Science*, vol. 92, pp. 171-175, 1996.
- [31] N. Kamoun, *et al.*, *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 5949-5952, 2007.
- [32] D. A. R. Barkhouse, *et al.*, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 20, pp. 6-11, 2012.
- [33] J. Nelson, *The physics of solar cells*, 1 st ed.: Imperial College Press, 2003.
- [34] M. A. Green, *Energy policy*, vol. 28, pp. 989-998, 2000.
- [35] J. A. Carson, *Solar cell research progress*: Nova Science Pub Incorporated, 2008.
- [36] <http://www.imagesco.com/articles/photovoltaic/photovoltaic-pg4.html>. (acedido a 20 de maio de 2013).
- [37] P. Würfel, *Physics of solar cells: From basic principles to advanced concepts*: Wiley, 2005.
- [38] J. Li, *et al.*, *Surf. Interface Anal.*, vol. 45, pp. 682-684, 2013.
- [39] W. Bao and M. Ichimura, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 51, p. 10NC31, 2012.
- [40] R. Haight, *et al.*, *Applied Physics Letters*, vol. 96, p. 253502, 2011.
- [41] A. Nagoya, *et al.*, *J. Phys.: Condens. Matter*, vol. 11, p. 404203, 2011.
- [42] S. Chen, *et al.*, *Physical Review B*, vol. 83, p. 125201, 2011.
- [43] J. H. Yun, *et al.*, *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 5876-5879, 2007.
- [44] K. L. Chopra, *et al.*, *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.*, vol. 12, pp. 69-92, 2004.
- [45] S. A. Pethe, *et al.*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 100, pp. 1-5, 2012.
- [46] J.-H. Yoon, *et al.*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 95, pp. 2959-2964, 2011.
- [47] T. Wada, *et al.*, *Thin Solid Films*, vol. 387, pp. 118-122, 2001.

- [48] H.-M. Wu, *et al.*, *Vacuum*, vol. 86, pp. 1916-1919, 2012.
- [49] J. H. Scofield, *et al.*, *Thin Solid Films*, vol. 260, pp. 26-31, 1995.
- [50] X. Liu, *et al.*, *CrystEngComm*, vol. 15, pp. 1139-1145, 2013.
- [51] J. P. Enríquez and X. Mathew, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 76, pp. 313-322, 2003.
- [52] H.-W. Schock and R. Noufi, *Prog. Photovoltaics: Res. Appl.*, vol. 8, pp. 151-160, 2000.
- [53] N. Naghavi, *et al.*, *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 7600-7605, 2011.
- [54] I. Mohanty, *et al.*, *Thin Solid Films*, vol. 527, pp. 147-150, 2013.
- [55] V. Krishnakumar, *et al.*, *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 7138-7141, 2011.
- [56] D. Hariskos, *et al.*, *Thin Solid Films*, pp. 99-109, 2005.
- [57] L. Weinhard, *et al.*, *Applied Physics Letters*, vol. 84, p. 3175, 2004.
- [58] F. Wang, *et al.*, *Vacuum*, vol. 89, pp. 127-131, 2013.
- [59] K. Ottosson, "The role of i-Zno for shunt prevention on Cu(In,Ga)Se₂-based solar cells," Department of Engineering Sciences, Uppsala Universitet, 2006.
- [60] H. Kim, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, vol. 86, p. 6451, 1999.
- [61] F. Khan, *et al.*, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, vol. 94, pp. 1473-1476, 2010.
- [62] H. Hauser, *et al.*, "Thin magnetic films," in *Handbook of thin films: Deposition and processing*, H. S. Nalwa, Ed., 5 th ed: Academic Press, 2000, pp. 375-434.
- [63] P. J. Kelly and R. D. Arnell, *Vacuum*, vol. 56, pp. 159-172, 2000.
- [64] M. Ohring, *Materials science of thin films: Deposition & Structure*, 2 nd ed.: Academic Press, 2002.
- [65] E. Alfonso, *et al.*, "Thin films growth through sputtering technique and its applications," Universidad Nacional de Colombia, Colombia, 2011.
- [66] K. Wasa and S. Hayakawa, *Handbook of sputter deposition technology: Principles, technology and applications*: Noyes Publications, 1992.
- [67] K. Wetzig and C. M. Schneider, *Metal based thin films for electronics*, 1 st ed.: Wiley, 2006.
- [68] G. L. Weissler and R. W. Carlson, "Vacuum physics and technology," in *Methods of experimental physics*. vol. 14, L.-. Marton and C. Marton, Eds., ed: Academic Press, 1979.
- [69] B. Lojek, *Early history of rapid thermal processing*, ATMEL Corp ed.: Colorado Springs, 1968.
- [70] R. Singh, *et al.*, "Rapid thermal processing as a photovoltaic manufacturing technology for the 21st Century," in *Photovoltaics for the 21 st century*, V. K. Kapur, *et al.*, Eds., ed: The Electrochemical Society, Inc., 1999.
- [71] "Technical manual," ed: Annealsys, 2011.
- [72] http://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SXD.html. (accedido a 21 de fevereiro de 2013).
- [73] S. E. Dann, *Reactions and characterization of solids*: Royal society of chemistry, 2000.
- [74] C. Kittel, *Introduction to solid state physics* Jonh Wiley & Sons, 1953.
- [75] N. Sobolev, "Leituras de caracterização de estruturas," ed, 2011.
- [76] A. Khurshid, *Scanning electron microscope optics and spectrometers*: World Scientific Publishing Company Incorporated, 2011.
- [77] A. C. Naranjo, *et al.*, *PLASTICS testing and characterization industrial applications*: Hanser Gardner Publications, 2008.
- [78] D. K. Schroeder, *Semiconductor Material and Device Characterization*. 2nd edition. Wiley-Interscience, 1998
- [79] E. Smith and G. Dent, *Modern Raman spectroscopy - A practical Approach*: Wiley, 2005.
- [80] P. Y. Yu and M. Cardona, *Fundamentals of semiconductors: Physics and materials properties*, 4 th ed.: Springer, 2010.
- [81] L. Bergman and J. L. McHale, *Handbook of Luminescent Semiconductor Materials*: CRC Press, 2012.
- [82] C. R. Brundle, *et al.*, *Encyclopedia of materials characterization: Surfaces, interfaces, thin films*: Butterworth-Heinemann, 1992.
- [83] M. D. Sturge, *et al.*, *Physical Review B*, vol. 15, p. 3169, 1977.
- [84] T. Schmidt, *et al.*, *Physical Review B*, vol. 45, p. 8989, 1992.
- [85] J. P. Leitão, *et al.*, *Physical Review B* vol. 84, p. 165211, 2011.

- [86] A. P. Levanyuk and V. V. Osipov, *Sov. Phys. Usp.*, vol. 24, p. 187, 1981.
- [87] I. Dirnstorfer, *et al.*, *Physics State Solids (a)*, vol. 168, p. 163, 1998.
- [88] A. P. Levanyuk and V. V. Osipov, *Sov. Phys. Semiconductors*, vol. 7, p. 727, 1973.
- [89] A. P. Levanyuk and V. V. Osipov, *Sov. Phys. Semiconductors*, vol. 7, p. 721, 1973.
- [90] V. V. Osipov, *et al.*, *Sov. Phys. Semiconductors*, vol. 11, p. 752, 1977.
- [91] W. W. Piper and F. E. Williams, *Physical Review*, vol. 98, pp. 1809-1813, 1955.
- [92] D. A. Neaman, *Semiconductor physics and devices: Basics principles*, 3rd ed.: McGraw-Hill Higher Education, 2012.
- [93] P. A. Fernandes, *et al.*, *Thin Solid Films*, vol. 517, pp. 2519-2523, 2009.
- [94] C. Persson, *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 053710, 2010.
- [95] K. Hones, *et al.*, *Physica B*, vol. 404, pp. 4949-4952, 2003.
- [96] H. Katagiri, *et al.*, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 40, pp. 500-504, 2001.
- [97] K. Ito and T. Nakazawa, *Japanese Journal of Applied Physics*, vol. 27, pp. 2094-2097, 1988.
- [98] S. Schorr, *Thin Solid Films*, vol. 515, pp. 5985-5991, 2007.
- [99] P. A. Fernandes, *et al.*, *Journal Alloys and Compounds*, vol. 509, pp. 7600-7606, 2011.
- [100] A. Walsh, *et al.*, *Advanced Energy Materials*, vol. 2, pp. 400-409, 2012.
- [101] P. A. Fernandes, *et al.*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, p. 215403, 2010.
- [102] W. G. Nilsen, *Physics Review*, vol. 182, p. 838, 1969.
- [103] L. S. Price, *et al.*, *Chemical Matter*, vol. 11, pp. 1792-1799, 1999.
- [104] D. M. Berg, *et al.*, *Applied Physics Letters*, vol. 100, p. 192103, 2012.
- [105] P. A. Fernandes, *et al.*, *Thin Solid Films*, vol. 519, pp. 7382-7385, 2011.
- [106] M. J. Romero, *et al.*, *Physical Review B*, vol. 84, p. 165324, 2011.
- [107] M. Altosaar, *et al.*, *Physics State Solids (a)*, vol. 205, pp. 167-170, 2008.
- [108] B. G. Mendis, *et al.*, *Prog. Photovoltaics Res. Appl.*, vol. 4, 2012.
- [109] S. Levchenko, *et al.*, *Physical Review B*, vol. 86, p. 045206, 2012.
- [110] M. Grossberg, *et al.*, *Journal of Photonics for Energy*, vol. 3, p. 030599, 2013.
- [111] M. Grossberg, *et al.*, *Applied Physics Letters*, vol. 101, p. 102102, 2012.
- [112] P. M. P. Salomé, *et al.*, *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, p. 345501, 2010.
- [113] H. Katagiri, *et al.*, "Survey of Development of CZTS-based thin film solar cells," presented at the 9th International photovoltaic science and engineering conference, Miyazaki, Japan, 1996.
- [114] A. Bauknecht, *et al.*, *Journal of Applied Physics*, vol. 89, p. 4391, 2001.